ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

BAND 19

MIT 106 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1932 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY



Chemistry
Harr 8

Inhalt von Band 19.

Heft 1.

Ausgegeben im September 1932. Seite

Gustav F. Hüttig, Alexander Meller und *Edelbert Lehmann*, Aktive Oxyde. LIV. Die Geschwindigkeit des Zerfalls von Zinkcarbonat in Zinkoxyd und Kohlendioxyd 1
K. Weber, Zur Theorie der Fluorescenzauslöschung. (Mit 1 Figur im Text) . 22
K. Weber, Über die Absorptionsverteilung in Lösungen mit zwei absorbierenden Komponenten. Nach Versuchen von E. Dresner und Frl. B. Agras. (Mit 3 Figuren im Text) 30
A. Langseth und *J. Rud Nielsen*, Über die Raman- und Ultrarotspektren des Kohlendioxyds. (Mit 1 Figur im Text) 35
H. Cassel und *E. Glückauf*, Über den Verlauf der Reaktion zwischen Stickoxydul und Wasserstoff am Platinkontakt. (Mit 5 Figuren im Text) . . 47
M. Straumanis, Das Wachstum von Metallkristallen im Metalldampf. II. (Mit 21 Figuren im Text) 63
H. Conrad-Billroth, Die Absorption substituierter Benzole. I. Die Chlorreihe. (Mit 6 Figuren im Text) 76
Druckfehlerberichtigung 84

Heft 2 und 3.

Ausgegeben im Oktober 1932.

M. Volmer und *H. Froehlich*, Der thermische Zerfall des Stickoxyduls. (Mit 1 Figur im Text) 85
M. Volmer und *H. Froehlich*, Der thermische Zerfall des Stickoxyduls. Wirkung der inerten Fremdgase *He*, *Ar*, O_2. (Mit 1 Figur im Text) 89
Martha Tauber, Beiträge zur Kenntnis der katalytischen Äthylenhydrierung. (Mit 2 Figuren im Text) 97
Georg-Maria Schwab und *Berta Eberle*, Über den Zerfall von Stickoxydul am glühenden Platin (zugleich Bemerkung zu der gleichnamigen Abhandlung II von H. Cassel und E. Glückauf). (Mit 2 Figuren im Text) . 102
D. Chilton und *E. Rabinowitsch*, Über das Spektrum des Jods im adsorbierten Zustand. (Mit 3 Figuren im Text) 107
J. Wellm, Über das Verhalten von flüssigem Nitrobenzol in der Nähe des Schmelzpunktes. (Mit 1 Figur im Text) 113
Kurt Wohl und *Michael Magat*, Spezifische Wärme und Dissoziation von Gasen bei hohen Temperaturen. (Mit 1 Figur im Text) 117
H. v. Hartel, N. Meer und *M. Polanyi*, Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit von Chloralkylen mit Natriumdampf. (Mit 5 Figuren im Text) . . 139
N. Meer und *M. Polanyi*, Vergleich der Natriumdampfreaktion mit anderen organisch-chemischen Prozessen 164
E. Rabinowitsch, Über die Photobromierung des Benzols. (Mit 6 Figuren im Text) 190
E. Wigner, Über das Überschreiten von Potentialschwellen bei chemischen Reaktionen. (Mit 2 Figuren im Text) 203
Heinrich Kuhn, Bemerkung zu den Arbeiten von E. Lederle über die spektroskopische Bestimmung von Elektronenaffinitäten 217

Heft 4.

Ausgegeben im November 1932.

P. Goldfinger und *H. D. Graf von Schweinitz*, Über das Absorptionsspektrum und die Dissoziationskonstanten der arsenigen Säure. (7. Mitteilung über die Autoxydation.) (Mit 2 Figuren im Text) 219
Eduard Hertel und *Georg H. Römer*, Röntgenographische Untersuchung eines Falles von Chromoisomerie 228
Otto Redlich, Trude Kurz und *Peter Rosenfeld*, Über den Raman-Effekt der Molekeltypen XY_6 und XY_5 231

Seite

Hugh M. Smallwood, Zur Anwendung der Dipolmomentdaten. (Mit 2 Figuren im Text) . . . 242
Günther Briegleb und *Theodor Schachowskoy*, Über Bindungswärmen und Bindungsart organischer Molekülverbindungen. (3. Mitteilung über zwischenmolekulare Kraftwirkungen.) (Mit 3 Figuren im Text) . . . 255
O. Kratky und *K. Eckling*, Über die Untersuchung mikroskopischer Kristalle mit Röntgenstrahlen. III. Mitteilung: Das Mikroröntgengoniometer. (Mit 2 Figuren im Text) . . . 278
Kurt Mendelssohn und *John O. Closs*, Calorimetrische Untersuchungen im Temperaturgebiet des flüssigen Heliums. (Mit 2 Figuren im Text) . . . 291
Peter A. Thiessen und *Eva Ehrlich*, Änderungen im Gefüge kristallisierter langkettiger fettsaurer Salze an den Schmelzpunkten von Stammsubstanzen. (Mit 2 Figuren im Text) . . . 299
Druckfehlerberichtigung . . . 302

Heft 5.

Ausgegeben im Dezember 1932.

H. Braune und *G. Engelbrecht*, Über den RAMAN-Effekt einiger anorganischer Halogenide im flüssigen und gasförmigen Zustand. (Mit 1 Figur im Text) 303
M. v. Stackelberg und *F. Neumann*, Die Kristallstruktur der Boride der Zusammensetzung MeB_6. (Mit 1 Figur im Text) . . . 314
Wilhelm Klemm, *Wilhelm Schüth* und *Mark v. Stackelberg*, Magnetochemische Untersuchungen. VII. Über den Magnetismus der Boride der seltenen Erden 321
M. Frankenthal, Über die Dielektrizitätskonstanten der wässerigen Lösungen einiger Aminosäuren und Polypeptide. (Mit 7 Figuren im Text). . . . 328
M. Krocsák und *G. Schay*, Hochverdünnte Flammen von Kaliumdampf mit Halogenen. (Mit 7 Figuren im Text) . . . 344
E. Bartholomé und *E. Teller*, Modellmässige Berechnung von Eigenschwingungen organischer Kettenmoleküle. (Mit 2 Figuren im Text) . . . 366

Heft 6.

Ausgegeben im Dezember 1932.

Ernst Bergmann und *Willibald Schütz*, Dipolmoment einiger Verbindungen mit kumuliertem ungesättigtem System . . . 389
Ernst Bergmann und *Willibald Schütz*, Dipolmomente einiger Derivate des Äthylenoxyds . . . 395
Ernst Bergmann und *Willibald Schütz*, Die Dipolmomente einiger Organoverbindungen . . . 401
F. Almasy und *Th. Wagner-Jauregg*, Die photochemische Zerlegung des Phosgendampfes. (Mit 5 Figuren im Text) . . . 405
Gustav F. Hüttig und *Edelbert Lehmann*, Aktive Oxyde. LVII. Die Geschwindigkeit des Zerfalls von Zinkoxalat in Zinkoxyd, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd . . . 420
A. Langseth und *J. Rud Nielsen*, Über das RAMAN-Spektrum des Kohlendioxyds. (Mit 2 Figuren im Text) . . . 427
O. Hassel und *E. Næshagen*, Elektrische Momente einiger Cyclohexanderivate. (Mit 2 Figuren im Text) . . . 434
E. Cremer und *M. Polanyi*, Eine Prüfung der „Tunneltheorie“ der heterogenen Katalyse am Beispiel der Hydrierung von Styrol . . . 443
A. A. Balandin, Über die logarithmische Beziehung zwischen den Konstanten der ARRHENIUSschen Gleichung. Aktivierungsenergie der Dehydrierung des Cyclohexans in Gegenwart verschieden dargestellter Nickelkatalysatoren. (Mit 2 Figuren im Text) . . . 451
Otto Stelling, Über die *K*-Röntgenabsorptionsspektren einiger Chlorverbindungen in wässeriger Lösung. I. (Mit 3 Figuren im Text) . . . 462
Autorenregister von Band 19 . . . 471

Aktive Oxyde. LIV[1]).

Die Geschwindigkeit des Zerfalls von Zinkcarbonat in Zinkoxyd und Kohlendioxyd.

Von

Gustav F. Hüttig, Alexander Meller und **Edelbert Lehmann.**

(Eingegangen am 4. 7. 32.)

Es wird die Kinetik der Reaktion $ZnCO_3 \rightarrow ZnO + CO_2$ untersucht und hierbei werden vor allem auch die aktiven Zustände des entstehenden ZnO berücksichtigt. Die Versuche wurden an dem natürlich vorkommenden Mineral Smithsonit durchgeführt. Es wurden sowohl die Zerfallsgeschwindigkeiten gemessen, welche im Vakuum beobachtet werden („reine Zerfallsreaktion") als auch diejenigen bei Anwesenheit von Kohlendioxyd in der Gasphase („Versuche mit Gegenreaktion"). Die bei den konstanten Temperaturen 460°, 445°, 430° und 415° erhaltenen Ergebnisse werden in Form von Tabellen mitgeteilt. Die in den Phasengrenzflächen $ZnCO_3 \mid ZnO$ liegenden $ZnCO_3$-Moleküle haben eine viel grössere Zerfallsgeschwindigkeit als die übrigen $ZnCO_3$-Moleküle. Das Maximum der Zerfallsgeschwindigkeit wird erreicht, wenn diese Phasengrenzflächen ein Maximum erreichen. Dies ist bei der hier gewählten Versuchsanordnung zur Messung der reinen Zerfallsreaktion dann der Fall, wenn etwa 20% des im Bodenkörper enthaltenen Zinkcarbonats bereits zerfallen sind. Die Geschwindigkeit des weiteren Zerfalls ist proportional der $^2/_3$ Potenz der jeweils im Bodenkörper noch enthaltenen $ZnCO_3$-Menge. Das bedeutet, dass der Zerfall an der Oberfläche der $ZnCO_3$-Kristalle beginnt und linear gleichförmig gegen die Kristallmittelpunkte fortschreitet. Die Temperaturabhängigkeit des Proportionalitätsfaktors k der reinen Zerfallsgeschwindigkeit lässt sich in der Form $\ln k = \frac{A}{T} + B$ wiedergeben. Die Geschwindigkeit der Gegenreaktion ist proportional dem CO_2-Druck und gleichfalls proportional der $^2/_3$ Potenz der im Bodenkörper noch unzersetzt vorhandenen $ZnCO_3$-Menge. Hierzu kommt der Einfluss der „aktiven Zustände", die das entstandene Zinkoxyd durchschreiten muss, bevor es in die instabile Form übergeht. Es wird der Zeitpunkt gerechnet, in welchem die Gesamtaktivität des ZnO ein Maximum erreicht. Zuletzt werden die Ergebnisse von Gleichgewichtsmessungen mitgeteilt.

1. Fragestellung.

Die älteren Untersuchungen über die Zerfallsgeschwindigkeit des Zinkcarbonats haben meist nur qualitativen Charakter[2]). Einige

[1]) LIII: G. F. Hüttig und K. Toischer, „Die Naturkonstanten des stabilen Zinkoxyds", Z. anorg. Ch., befindet sich derzeit im Druck. L: G. F. Hüttig, H. Radler und H. Kittel, Z. Elektrochem. **38**, 442. 1932. [2]) Doeltz und Graumann, Metallurgie **3**, 444. 1906. Friedrich, Zbl. Min. Geol. u. Paläont. **1912**, 617, 623, 658; Stahl u. Eisen **31**, 1914. 1911. Hempel u. Schubert, Z. Elektrochem. **18**, 729. 1912.

messende Versuche führt B. Bružs[1]) aus, ohne eine Erklärung für das ungewohnte Verhalten geben zu können[2]). Mit der Kinetik des thermischen Zerfalls von Carbonaten befassen sich eine Anzahl von Arbeiten von M. Centnerszwer und Mitarbeitern[3]) und anderen Autoren. Von modernen Gesichtspunkten geleitet, wurde die allgemeine Problematik dieses Reaktionstypes in neuerer Zeit mehrfach behandelt[4]).

Im nachfolgenden werden die Ergebnisse von Versuchen mitgeteilt, welche sich mit der Messung der Geschwindigkeit der Reaktion $ZnCO_3 \rightarrow ZnO + CO_2$ befassen. Diese Versuche sind isotherm bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenen Versuchsbedingungen, jedoch an stets den gleichen Präparaten durchgeführt worden.

Wir haben schon früher die Beobachtung gemacht, dass verschiedene Zinkoxyde je nach ihrer Vorgeschichte sich untereinander sehr verschieden verhalten können. Solche Verschiedenheiten wurden festgestellt in bezug auf das katalytische Verhalten[5]), die Dichte[6]), die Löslichkeit[6]), die selektive Sorption gegenüber Farbstoffen[7]) und

---

[1]) B. Bružs, J. physical Chem. **30**, 689. 1926. [2]) „No mathematical expression could be found to describe this reaction neither by postulating intermediate reaction, nor assuming a heterogeneous catalysis by zink oxide" (Bružs, loc. cit.). [3]) Vgl. z. B. M. Centnerszwer und L. Andrussow, Z. physikal. Ch. **111**, 79. 1924 ($CdCO_3$). M. Centnerszwer und B. Bružs, Z. physikal. Ch. **114**, 237. 1925 ($MgCO_3$); **115**, 365. 1925 ($MgCO_3$). M. Centnerszwer, G. Falk und A. Awerbuch, Z. physikal. Ch. **115**, 29. 1925 ($PbCO_3$). M. Centnerszwer und B. Bružs, J. physical Chem. **29**, 733. 1925 (Ag_2CO_3). L. Andrussow, Z. physikal. Ch. **116**, 81. 1925 ($CaCO_3$). M. Centnerszwer und B. Bružs, Z. physikal. Ch. **119**, 405. 1926 ($CdCO_3$); Mitt. Physikal.-chem. Labor. Lettl. Univ. 1926, Nr. 7 ($CdCO_3$), Nr. 8 (Ag_2CO_3). M. Centnerszwer und A. Awerbuch, Mitt. Physikal.-chem. Labor. Lettl. Univ. 1926, Nr. 8 ($PbCO_3$). M. Centnerszwer und B. Bružs, Z. physikal. Ch. **123**, 111. 1926 (Ag_2CO_3). M. Centnerszwer und A. Awerbuch, Z. physikal. Ch. **123**, 127. 1926 (Ag_2CO_3). M. Centnerszwer und J. Krustinson, Z. physikal. Ch. **124**, 225. 1926 (Ag_2CO_3) 187. (Korngrösse); **132**, 185. 1928. M. Centnerszwer, J. Chim. physique **27**, 9. 1930. J. Krustinson, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 314. 1930 ($CaCO_3$). [4]) Wir greifen heraus die Arbeiten von Langmuir, J. Am. chem. Soc. **38**, 222. 1916. Lewis, Z. physikal. Ch. **52**, 310. 1905. Hinshelwood und Mitarbeiter, Phil. Mag. (6) **40**, 569. 1920; Pr. Roy. Soc. (A) **99**, 203. 1921; J. chem. Soc. London (I) **119**, 721. 1921. Sieverts und Theberath, Z. physikal. Ch. **100**, 463. 1922. Ch. Slonim, Z. Elektrochem. **36**, 439. 1930. E. Rosenkranz, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 407. 1931. [5]) G. F. Hüttig und I. Fehèr, Z. anorg. Ch. **197**, 129. 1931. G. F. Hüttig, O. Kostelitz und I. Fehèr, Z. anorg. Ch. **198**, 206. 1931. [6]) G. F. Hüttig und B. Steiner, Z. anorg. Ch. **198**, 149. 1931. [7]) G. F. Hüttig und W. Neuschul, Z. anorg. Ch. **198**, 219. 1931.

Gasen[1]), die magnetischen Eigenschaften[2]), die Ergebnisse der Dispersoidanalyse[3]) und anderes.

Für die vorliegenden Untersuchungen war vor allem auch die Frage massgebend nach der kausalen Verknüpfung zwischen den Charakteristiken der Reaktionsgeschwindigkeit einerseits und den Charakteristiken der bei der Zersetzung entstehenden Zinkoxyde andererseits. Eine solche Fragestellung ist neu. Sie bezieht sich zwangsläufig auch auf die von der Kinetik bedingten Reaktionsgleichgewichte[4]). Der Ausgangspunkt dieser Untersuchungen liegt also bei den präparativen Problemen. Die von diesen geforderte Beschäftigung mit kinetischen Fragen soll keinesfalls einer Behandlung von zuständigerer Seite vorgreifen oder eine solche einschränken.

2. Das untersuchte Material.

Verschiedentliche Versuche, reines Zinkcarbonat ($ZnCO_3$) künstlich herzustellen, schlugen fehl. Wir haben also hierin die gleiche Erfahrung gemacht wie W. A. Roth und P. Chall[5]). Wir haben daher unsere Untersuchungen an den zwei folgenden Smithsonitmineralien ausgeführt:

Smithsonit A von dem Fundort Santander (Afrika) hatte auf Grund unserer Analyse die Zusammensetzung: ZnO 64·24 %, CO_2 35·05 %, CaO 0·34 %, Fe_2O_3 0·22 %, SiO_2 0·12 %.

Smithsonit B von dem Fundort Thasos zeigte die folgende analytisch-chemische Zusammensetzung: ZnO 63·70 %, CO_2 35·00 %, CaO 0·72 %, Fe_2O_3 0·26 %, SiO_2 0·20 %.

Beide Mineralien waren gut kristallisiert, weiss, durchscheinend und liessen sich gut pulvern.

Die Gesamtheit der Versuche wurde an beiden Mineralien durchgeführt und es wurden auch mehrfach Kontrollversuche durch andere Beobachter vorgenommen. Die beiden in gleicher Weise zerkleinerten Mineralien verhielten sich gegenüber unseren Untersuchungsmethoden praktisch vollkommen gleich; infolgedessen begnügen wir uns im folgenden mit der Mitteilung der an dem Smithsonit A beobachteten

[1]) A. Peter u. A. Meller u. a., derzeit noch unveröffentlicht. [2]) H. Kittel, derzeit noch unveröffentlicht. [3]) E. Herrmann, derzeit noch unveröffentlicht. [4]) Über die gemeinschaftlichen Ursachen der Lage der Gleichgewichtseinstellung, der Geschwindigkeit dieser Einstellung und der Fähigkeit dieses Systems zu reagieren und zu katalysieren vgl. G. F. Hüttig, Z. Elektrochem. **37**, 631. 1931. [5]) W. A. Roth und P. Chall, Z. Elektrochem. **34**, 193. 1928.

Messungen. Eine grössere, zur Durchführung sämtlicher Versuche ausreichende Menge dieses Minerals, wurde gepulvert, durch Sieben in mehrere Fraktionen zerlegt und jede Einwaage immer der gleichen Fraktion entnommen; die mikroskopische Beobachtung zeigte, dass innerhalb dieser Fraktion der Durchmesser der Körner zwischen den Grenzen $1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$ cm bis $13{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$ cm lag und die Mehrzahl einen Durchmesser von $2{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$ cm hatte.

3. Die Versuchsanordnungen.

Wir haben zwei verschiedene Versuchsanordnungen verwendet, welche wir als Anordnung ohne und mit Gegenreaktion unterscheiden wollen.

Bei den Anordnungen ohne Gegenreaktion wird angestrebt, den von der Gegenreaktion nicht überlagerten Zerfallsvorgang zu untersuchen, also den Vorgang, wie er stattfinden würde, wenn die Zersetzung in einem evakuierten Raume unendlicher Ausdehnung vor sich gehen würde. Für diese Zwecke verwendeten wir die Anordnungen Ia bzw. Ib.

Die Anordnung Ia ist bereits früher[1]) von CH. SLONIM angewendet und beschrieben worden.

In der Anordnung Ib fällt eine bekannte, in einem Wägegläschen befindliche Menge Zinkcarbonat in ein auf die konstante Versuchstemperatur angeheiztes, vertikal gerichtetes, unten verschlossenes Glasrohr. Das aus dem elektrischen Ofen herausragende Ende dieses Rohres ist mit einem Glashahn versehen, durch welchen während der eigentlichen Versuchsdauer ständig evakuiert wird. Nach einer gemessenen Zeit wird der Glashahn geschlossen und das ganze Rohr rasch auf Zimmertemperatur gebracht. Da der Bodenkörper die nach der Schliessung des Hahnes allenfalls noch abgegebene Kohlendioxydmenge bei Zimmertemperatur wieder vollständig resorbiert, gibt der Gewichtsverlust des Bodenkörpers die während der Versuchsdauer abgespaltene Menge Kohlendioxyd an. Dieser Versuch wird mehrmals mit verschiedenen Versuchsdauern wiederholt.

Bei der Anordnung mit Gegenreaktion verbleibt das abgespaltene Kohlendioxyd als Gasphase über dem Bodenkörper und beteiligt sich an der dem Zerfallsvorgang entgegengesetzten Gegenreaktion um so mehr, je höher dieser Gasdruck wird. In der von uns hierzu verwendeten

Anordnung II wurde eine abgewogene Menge des Zinkcarbonats bei konstanter Temperatur in einem Raume von bekannter Grösse zersetzt und der Verlauf der Zersetzung durch die an einem Manometer abgelesenen Drucke verfolgt. Zu Untersuchungen dieser Art eignet sich das Tensi-Eudiometer[2]). Die geeichte Apparatur gibt für jede Druckablesung auch sofort die analytische Zusammensetzung des Bodenkörpers an.

Sehr störend ist es, dass bei dem Übergang des Zinkcarbonats von der Zimmertemperatur auf die konstante Versuchstemperatur bereits eine teilweise Zersetzung

[1]) CH. SLONIM, Z. Elektrochem. **36**, 444. 1930, Fig. 1. [2]) G. F. HÜTTIG, Z. anorg. Ch. **114**, 161. 1920.

stattfindet. Um diesen Übelstand nach Möglichkeit auszuschalten, haben wir bei allen Anordnungen den Ofen mit dem für die Aufnahme der Substanz bestimmten Apparatteil zunächst ohne die Substanz auf die Versuchstemperatur gebracht und haben sie erst dann einfallen lassen. Dies geschah so, dass die Substanz in einem halbgeschlossenen Glasröhrchen eingewogen wurde und dieses an einem Platindraht im Reaktionsraum über dem Ofen schwebend, befestigt war. Das obere Ende des Drahtes hing an der Bohrung des Hahnes, welcher zu dem eigentlichen Tensieudiometerraum führt. Veranlasst durch eine leichte Drehung an dem Hahn fiel das Substanzgefäss in den vorgeheizten und mit Aluminiumpulver gepolsterten Teil der Apparatur.

Einer besonderen Sorgfalt bedarf die Temperaturmessung. Wir haben in dieser Beziehung eine grosse Anzahl Vorversuche ausgeführt, bei denen mit Thermoelementen und Thermometern an verschiedenen Stellen, bei verschieden rasch geleiteten Reaktionen und unter verschiedenen Wärmeleitungsverhältnissen (z. B. Wandungen aus Glas, Porzellan, Metall) die Temperatur während der Reaktion gemessen wurde. Nur zu einem Mischen des gepulverten Zinkcarbonats mit dem Metallpulver konnten wir uns nicht entschliessen, da wir hierbei katalytische Beeinflussungen fürchteten. Wir können verbürgen, dass während des ganzen Reaktionsverlaufes ein in den Bodenkörper eingesenktes Thermoelement unabhängig von der Lage der Lötstelle, die in den nachfolgenden Zusammenstellungen angegebenen Temperaturen innerhalb $\pm 1^\circ$ zeigte. Nicht verbürgen können wir, dass diese Messungen nicht vielleicht Mittelwerten der Temperatur entsprechen oder die gemessene Temperatur der Temperatur der Körner an der Oberfläche zukam, während die in das Innere der einzelnen Körner fortschreitende Reaktion daselbst als stationären Zustand etwas tiefere Temperaturen hielt. Dies bedeutet immer die prinzipielle Schwierigkeit bei der Konstanthaltung der Temperatur während des Verlaufes von Reaktionen mit merklicher Wärmetönung. Aus der Unabhängigkeit der Ergebnisse von der Wärmeleitfähigkeit des Gefässmaterials und aus der Diskussion der Ergebnisse selbst darf jedoch gefolgert werden, dass eine nennenswerte Beeinflussung unserer Ergebnisse durch derartige Temperaturinhomogenitäten unwahrscheinlich ist.

4. Die Versuchsergebnisse

sind in der Tabelle 1 mitgeteilt. Nur die Zeilen 5 und 9 enthalten Rechenwerte, welche in den späteren Abschnitten erläutert werden. Sämtliche Versuchsreihen sind in der gleichen Weise bei den Temperaturen 460°, 445°, 430° und 415° ausgeführt worden. Für jede Temperatur wurden die Beobachtungen bei dem Verlauf ohne Gegenreaktion (in der Anordnung Ia und Ib) und mit Gegenreaktion (in der Anordnung II) vorgenommen. Es bedeutet n die Anzahl Mole CO_2, welche in dem Bodenkörper zur Zeit τ (Sekunden) auf je 1 Mol Gesamt-ZnO enthalten sind; die stöchiometrisch formulierte Angabe $ZnO \cdot nCO_2$ gibt also die jeweilige Bruttozusammensetzung des Bodenkörpers an. Eine langjährige Beschäftigung mit diesem System[1]),

[1]) Vgl. vor allem die zusammenfassende Mitteilung von G. F. Hüttig und K. Toischer, loc. cit.

Tabelle 1.

Nr. der Zeile				$n =$	0·9	0·8	0·7	0·6	0·5	0·4	0·3	0·2	0·1
1	$t = 460°$	Ohne Gegenreaktion	Anordnung Ia	τ	368	513	690	895	1134	1401	1703	2062	2546
2				$\frac{dn}{d\tau} \cdot 10^5$ (beob.)	28·2	67·6	55·0	46·8	40·7	36·2	31·5	25·4	17·9
3			Anordnung Ib	τ	365	518	695	900	1134	1403	1706	2060	2532
4				$\frac{dn}{d\tau} \cdot 10^5$ (beob.)	40·0	58·1	52·7	48·1	41·0	35·5	31·7	26·6	19·9
5			Berechnet nach Gleichung (2)	$\frac{dn}{d\tau} \cdot 10^5$ (ber.)	(62·5)	57·8	52·9	47·7	42·3	35·1	30·1	23·0	14·5
6		Mit Gegenreaktion	Anordnung II	τ	414	626	839	1083	1370	1710	2154	2765	3771
7				p	22·1	44·3	66·2	88·2	110·3	132·04	153·35	174·92	196·73
8				$\frac{dn}{d\tau} \cdot 10^5$ (beob.)	47·6	47·3	46·3	39·7	32·6	26·0	21·3	15·0	8·8
9			Berechnet nach Gleichung (3)	$\frac{dn}{d\tau} \cdot 10^5$ (ber.)	(59·8)	(51·7)	46·1	39·4	33·2	25·8	21·2	15·2	9·0
1	$t = 445°$	Ohne Gegenreaktion	Anordnung Ia	τ	518	806	1172	1589	2053	2583	3204	3967	5027
2				$\frac{dn}{d\tau} \cdot 10^5$ (beob.)	27·2	34·2	25·9	23·6	20·5	18·2	15·5	12·2	8·5
3			Anordnung Ib	τ	489	796	1146	1557	2013	2552	3166	3930	4960
4				$\frac{dn}{d\tau} \cdot 10^5$ (beob.)	31·2	31·8	26·9	24·0	21·6	18·2	15·7	12·5	8·8
5			Berechnet nach Gleichung (2)	$\frac{dn}{d\tau} \cdot 10^5$ (ber.)	(35·8)	33·1	30·3	27·4	24·2	20·1	17·2	13·2	8·3
6		Mit Gegenreaktion	Anordnung II	τ	498	814	1175	1694	2332	3136	4156	5434	6914
7				p	22·1	44·3	66·2	88·2	110·3	132·04	153·4	174·9	196·7
8				$\frac{dn}{d\tau} \cdot 10^5$ (beob.)	30·5	30·3	24·9	18·2	15·4	11·8	9·3	7·4	6·5
9			Berechnet nach Gleichung (3)	$\frac{dn}{d\tau} \cdot 10^5$ (ber.)	(33·6)	28·9	24·5	20·4	16·5	12·2	9·6	6·6	3·7

1	$t = 430°$	Ohne Gegenreaktion	Anordnung Ia	τ	697	1114	1595	2139	2741	3500	4482	5703	7365
2				$\frac{dn}{d\tau} \cdot 10^5$ (beob.) .	19·1	23·2	19·4	17·4	14·1	12·4	9·6	7·7	5·5
3			Anordnung Ib	τ	643	1042	1486	2004	2580	3314	4260	5438	7140
4				$\frac{dn}{d\tau} \cdot 10^5$ (beob.) .	17·9	28·5	21·3	17·6	15·1	12·6	10·2	7·8	5·4
5			Berechnet nach Gleichung (2)	$\frac{dn}{d\tau} \cdot 10^5$ (ber.) . .	(20·1)	(18·6)	17·0	15·3	13·6	11·3	9·7	7·4	4·7
6		Mit Gegenreaktion	Anordnung II	τ	642	1077	1716	2738	3980	5700	7919	10932	14215
7				p	22·1	44·3	66·2	88·2	110·3	132·04	153·4	174·9	196·7
8				$\frac{dn}{d\tau} \cdot 10^5$ (beob.) .	17·9	19·3	15·1	9·3	7·4	5·7	4·2	3·1	3·0
9			Berechnet nach Gleichung (3)	$\frac{dn}{d\tau} \cdot 10^5$ (ber.) . .	(18·1)	(15·4)	12·7	10·1	7·8	5·4	4·0	2·5	1·2
1	$t = 415°$	Ohne Gegenreaktion	Anordnung Ia	τ	1011	1863	2947	4314	5909	7790			
2				$\frac{dn}{d\tau} \cdot 10^5$ (beob.) .	11·8	10·8	8·5	7·2	5·7	5·3			
3			Anordnung Ib	τ	960	1726	2634	3757	5140	6748	8585		
4				$\frac{dn}{d\tau} \cdot 10^5$ (beob.) .	13·1	12·6	10·1	9·6	7·0	6·1	5·2		
5			Berechnet nach Gleichung (2)	$\frac{dn}{d\tau} \cdot 10^5$ (ber.) . .	(11·4)	(10·5)	9·6	8·7	7·7	6·4	5·5		
6		Mit Gegenreaktion	Anordnung II	τ	790	1646	3154	5216	7800	12300			
7				p	22·1	44·3	66·2	88·2	110·3	132·04			
8				$\frac{dn}{d\tau} \cdot 10^5$ (beob.) .	17·1	9·7	6·2	4·5	3·8	2·0			
9			Berechnet nach Gleichung (3)	$\frac{dn}{d\tau} \cdot 10^5$ (ber.) . .	(10·1)	(8·2)	6·4	4·8	3·4	2·0			
				$n =$	0·9	0·8	0·7	0·6	0·5	0·4	0·3	0·2	0·1

insbesondere auch die röntgenspektroskopische Untersuchung teilweise zersetzter Produkte zeigt an, dass vom Standpunkt der klassischen physikalischen Chemie aus gesehen im Bodenkörper während des Abbaues stets zwei Phasen konstanter Zusammensetzung ($ZnCO_3$ und ZnO) vorliegen. Es bedeutet ferner $\frac{dn}{d\tau}$ die „Zersetzungsgeschwindigkeit", d. h. die Anzahl Mole $ZnCO_3$, welche in einer Sekunde zerfallen, wenn im Bodenkörper noch n Mole CO_2 enthalten sind; diese Angaben beziehen sich auf 1 Mol $ZnCO_3$ Ausgangssubstanz. Es bedeutet schliesslich für die mit Gegenreaktion ausgeführten Versuchsreihen p (mm) den jeweils über dem Bodenkörper lastenden CO_2-Druck.

Bei sämtlichen hier mitgeteilten Versuchsreihen betrug die Einwaage $= a = 0{\cdot}0100$ Mole $ZnCO_3$. Bei der Versuchsanordnung Ia hatten die beiden symmetrisch gestellten Gefässe den Rauminhalt von $V_1 = 147{\cdot}7$ cm³ bzw. $V_2 = 146{\cdot}8$ cm³ und der Druck, auf den man das CO_2 vor einem jeden Abpumpen einstellen liess, betrug 20 mm. Bei den Temperaturen 460°, 445° und allenfalls auch noch 430° zeitigten die Versuchsanordnungen Ia und Ib praktisch die gleichen Ergebnisse. Bei der Temperatur von 415° werden jedoch in der Versuchsanordnung Ia merklich niedrigere Zersetzungsgeschwindigkeiten beobachtet als in der Anordnung Ib. Das Auftreten solcher Effekte ist selbstverständlich. Während die Anordnung Ib in der angestrebten Weise dauernd das Vakuum über dem Bodenkörper hält, ist man bei der Anordnung Ia gezwungen, den Druck jedesmal bis zu einem bestimmten, wenn auch kleinen Wert (bei uns z. B. 20 mm) ansteigen zu lassen. Die unerwünschte Wirkung der Gegenreaktion dieses Druckes wird um so mehr in Erscheinung treten, je niedriger der Gleichgewichtsdruck ist, dem das System zustrebt; dieser Gleichgewichtsdruck sinkt aber rasch mit fallender Reaktionstemperatur. Als massgebend für die Zersetzungsvorgänge ohne Gegenreaktion ist demnach das Verhalten in der Anordnung Ib anzusehen, wohingegen die Ergebnisse der viel bequemer zu handhabenden Anordnung Ia als willkommene Kontrollversuche anzusehen sind.

Bei der Versuchsanordnung II betrug das Volumen des Tensi-Eudiometers im evakuierten Zustand 846·4 cm³.

Die Ergebnisse einer grösseren Zahl von Versuchsreihen, die weniger planmässig durchgeführt wurden, sind in der vorliegenden Mitteilung nicht aufgenommen worden. Sie führten zu den gleichen Schlussfolgerungen in qualitativer und quantitativer Beziehung. Die Zahl der Beobachtungen innerhalb einer Versuchsreihe war stets sehr gross. Sie betrug z. B. bei der bei der Temperatur von 430° ausgeführten, in Zeile 2 angegebenen Versuchsreihe 62 Ablesungen. In der hier mitgeteilten Tabelle 1 sind nur diejenigen (allenfalls durch Interpolation erhaltenen) Beobachtungen angegeben, welche den Zehnteln der n-Werte entsprechen. Die diesen zugehörigen Zer-

setzungsgeschwindigkeiten $\frac{dn}{d\tau}$ sind nicht der vorliegenden Tabelle, sondern den ursprünglich mit Beobachtungsdaten viel dichter besetzten Originaltabellen entnommen.

5. Der Einfluss der besonderen Beschaffenheit und Grösse der zwischen Zinkcarbonat und Zinkoxyd entstehenden Phasengrenzflächen auf die Zersetzungsgeschwindigkeit.

Die beobachteten Zersetzungsgeschwindigkeiten sind die Geschwindigkeiten, mit welchen das Zinkcarbonat aus dem Bodenkörper Kohlendioxyd abgibt (= reine Zerfallsreaktion), vermindert um die Geschwindigkeit, mit der das bei dem Zerfall gebildete Zinkoxyd wieder Kohlendioxyd aus der Gasphase addiert (= Gegenreaktion). Die in der Tabelle 1 in den Zeilen 1 bis einschliesslich 4 mitgeteilten Versuchsreihen schalten die Gegenreaktion aus, so dass hier die reine Zerfallsreaktion zur Beobachtung gelangte.

Bei allen Versuchsreihen wurden die maximalen Zersetzungsgeschwindigkeiten nicht zu Beginn der Reaktion (also nicht bei $n = 1$, wie dies etwa bei einer reinen monomolekularen Reaktion der Fall sein müsste) beobachtet, sondern erst, wenn die Zersetzung etwa bis zu dem Wert $n = 0{\cdot}8$ fortgeschritten war; bei dem bei 415° ausgeführten Versuch liegt dieser n-Wert etwas höher.

Diese Verschiebung in der Lage des Geschwindigkeitsmaximums von dem Wert $n = 1$ in der Richtung gegen niedere Werte muss sicher zum Teil dadurch erklärt werden, dass die Substanz bei unseren Versuchsanordnungen erst niedere Temperaturen mit geringen Zersetzungsgeschwindigkeiten durchschreiten muss, bevor sie die konstante Versuchstemperatur erreicht. In mehrfacher Art kann jedoch nachgewiesen werden, dass auch bei Eliminierung dieses Nachhinkens der Temperatur das Maximum der Zersetzungsgeschwindigkeit nicht ganz zu Beginn der Zersetzungsvorgänge liegt. Solche Erscheinungen sind auch an vielen anderen Zersetzungsvorgängen beobachtet[1]) und als „Induktions“- oder „Inkubationsvorgänge“ bezeichnet worden.

Eine sehr bestimmte Deutung dieser Erscheinungen geben M. Centnerszwer und B. Bružz z. B. für das Cadmiumcarbo-

[1]) Auch in unserem Institut sind viele solche Beobachtungen gemacht worden, z. B. an dem System $La_2O_3 \mid H_2O$ (G. F. Hüttig und M. Kantor, Z. anorg. Ch. **202**, 423. 1931) oder an dem System $MgO \mid H_2O$ (G. F. Hüttig, Z. Elektrochem. **37**, 633. 1931) und andere, bezüglich der thermischen Dissoziation von $MgJ_2 \cdot 4\,NH_3$ vgl. W. Biltz und G. F. Hüttig, Z. anorg. Ch. **119**, 121. 1921.

nat[1]). Es wird angenommen, dass das Cadmiumcarbonat eine Umwandlung erleidet, deren Temperatur in der Nähe der Dissoziationstemperatur liegt, wobei das α-$CdCO_3$ (welches bei niedrigen Temperaturen beständig ist) keine Dissoziation erleidet und nur das (bei höheren Temperaturen beständige) β-$CdCO_3$ nach einer Reaktion erster Ordnung zerfällt. Bei dem Zinkcarbonat verbietet die Gesamtheit der Beobachtungen (z. B. die röntgenographischen Untersuchungen) die Annahme zweier im kristallographischen Sinn verschiedener $ZnCO_3$-Modifikationen. Es kann vermutet werden, dass sich das gleiche Ergebnis auch bei Untersuchungen des $CdCO_3$ herausstellen würde. Überdies ist auch die Beobachtung von Centnerszwer und Bružs, derzufolge ein partiell zersetztes Präparat bei nochmaligem Erwärmen keine Induktionsperiode mehr aufweist, ihrer Erklärung hinderlich. Das würde bedeuten, dass gerade die Reaktionsrichtung, die zu dem einzigen wohlbekannten $CdCO_3$ führt, nicht realisiert werden kann.

Wir wollen deshalb den Gedanken von Centnerszwer und Bružs auf unseren Fall in der Weise übertragen, dass wir mit α-$ZnCO_3$ diejenigen Moleküle bezeichnen, welche in ihrem Gitterverband nur wieder an $ZnCO_3$-Moleküle grenzen, während wir als β-$ZnCO_3$ diejenigen $ZnCO_3$-Moleküle bezeichnen, welche in den an ZnO grenzenden Phasengrenzflächen liegen. Dadurch sind die oben genannten Schwierigkeiten beseitigt, der Anschluss an eine Reihe anderer Erscheinungen — wie z. B. vor allem derjenigen der katalytischen Wirksamkeit — ist hergestellt und den von der Kinetik a priori geforderten Unterscheidungen dieser Art ist Genüge getan. Sehen wir von weiteren Differenzierungen innerhalb des α-$ZnCO_3$ bzw. β-$ZnCO_3$ ab[2]), so verhält sich der Bodenkörper so, als ob zwei verschiedene, jedoch in der Richtung α-$ZnCO_3 \rightarrow \beta$-$ZnCO_3$ ineinander umwandelbare Modifikationen vorliegen würden, von denen jede für sich im komplikationsfreien Fall der Gleichung (1) gehorcht, also

$$\frac{dn}{d\tau} = k_\alpha\,(\alpha\text{-}ZnCO_3) + k_\beta\,(\beta\text{-}ZnCO_3). \tag{1}$$

Hierbei wird k_α sehr klein sein im Vergleich zu k_β. Eine direkte

[1]) M. Centnerszwer und B. Bružs, Mitt. Physikal.-chem. Labor. Lettl. Univ. 1926, Nr. 7, 488; Z. physikal. Ch. **119**, 405. 1926. [2]) Dass sich bei einer tiefergehenden Behandlung auch solche weitere Differenzierungen als wesentlich erweisen könnten, darf aus den Ausführungen von G.-M. Schwab und E. Pietsch (vgl. z. B. Z. Elektrochem. **35**, 573. 1929) gefolgert werden (vgl. auch den nächsten Abschnitt).

Bestimmung des k_α wäre unter Benutzung völlig gesunder Kristalle nach einer schon früher angegebenen Methode denkbar[1]).

Mit der obigen Deutung der beiden Modifikationen α-$ZnCO_3$ und β-$ZnCO_3$ steht auch im Einklang die Beobachtung, dass bei einem thermischen Abbau eines groben Kristallpulvers von Calcit es bei vorsichtiger Versuchsführung Zeiten geben kann, in denen einzelne Körner schon vollständig zu CaO umgewandelt sind, während andere Körner noch aus völlig unangegriffenem $CaCO_3$ bestehen[2]).

Innerhalb des α-$ZnCO_3$ wäre zu unterscheiden zwischen denjenigen Molekülen, welche sich im Innern der Kristalle befinden ($= \alpha_1$-$ZnCO_3$) und denjenigen, welche an der in Berührung mit der Gasphase stehenden Oberfläche liegen ($= \alpha_2$-$ZnCO_3$). Auch die Moleküle α_1-$ZnCO_3$ müssen in bezug auf eine Zerfallsgleichung von der Form der Gleichung (1) eine andere und zwar erheblich kleinere Zerfallskonstante haben als die an der Oberfläche liegenden Moleküle α_2-$ZnCO_3$. Dies bedeutet, dass sich der Zerfall der α-$ZnCO_3$-Moleküle praktisch nur an der Oberfläche zu vollziehen braucht. Zerfällt ein Molekül an der Oberfläche, so werden die unmittelbar daneben und darunter liegenden $ZnCO_3$-Moleküle in die reaktionsfreudige Form β-$ZnCO_3$ übergeführt. Auf Grund der wohlbegründeten Anschauungen von Schwab und Pietsch (loc. cit.) muss angenommen werden, dass sich nun die Zersetzung sehr rasch längs der Kanten und Risse über die ganze Kristalloberfläche verbreitet, hingegen langsamer in die Tiefe dringt. Es wird also verhältnismässig rasch ein Zustand erreicht werden, bei welchem jeder Zinkcarbonatkristall von einer sehr dünnen Schicht Zinkoxyd umhüllt ist. Das ist der Zeitpunkt, in welchem die Grösse der zwischen Zinkcarbonat und Zinkoxyd bestehenden Phasengrenzflächen ein Maximum erreicht. In unserer Bezeichnungsweise heisst dies, dass hier die Molekülgattung α_2-$ZnCO_3$ völlig verschwunden ist und die Menge der Moleküle β-$ZnCO_3$ im Bodenkörper ein Maximum erreicht. Dieser Zustand muss also auch mit einem Maximum der Zerfallsgeschwindigkeit $\frac{dn}{d\tau}$ zusammenfallen (vgl. z. B. Gleichung (1)). Dieses Maximum wurde von uns immer bald nach Beginn der Reaktion beobachtet. Agenzien, welche nur als selektive Sorptiva auf die Oberfläche wirkten, zeigten gleichfalls kurz nach Reaktionsbeginn gegenüber diesem Bodenkörper

[1]) G. F. Hüttig und M. Lewinter, Z. angew. Ch. **41**, 1041. 1928, Versuchsreihe XIII. [2]) G. F. Hüttig und M. Lewinter, Z. angew. Ch. **41**, 1034. 1928.

das gleiche Verhalten wie gegenüber einem vollständig abgebauten Bodenkörper, wohingegen der gar nicht zersetzte Bodenkörper sich grundsätzlich anders verhielt.

Will man bei einer bestimmten konstanten Temperatur ein Präparat von maximaler Grösse der Phasengrenzflächen herstellen, so muss die in Zersetzung befindliche Substanz rasch auf Zimmertemperatur abgeschreckt werden, wenn die Zersetzungsgeschwindigkeit eben durch ein Maximum hindurchgeht. Wenn eine Substanz ohne alle Zersetzungsvorgänge lagert, so wird mit der Zeit als Folge von Rekristallisationsvorgängen eine allmähliche Verminderung der Grösse der Phasengrenzflächen stattfinden; ihrem Wesen nach wäre dieser Vorgang als eine Lösung derjenigen „Verzahnung" zu deuten, in welcher die ZnO- und $ZnCO_3$-Moleküle in den Phasengrenzflächen untereinander festgehalten werden. Dieser Vorgang führt schliesslich zu einem Präparat, das sich in seinen Eigenschaften von einem blossen Gemisch von Zinkoxyd und Zinkcarbonatkristallen nicht mehr unterscheidet. Die Geschwindigkeit dieses „Entzahnungs"-vorganges ist in ruhiger Lage bei Zimmertemperatur kaum feststellbar und auch bei höheren Temperaturen nur gering.

Von den Eigenschaften der Phasengrenzflächen und ihrem Maximum müssen begrifflich scharf unterschieden werden diejenigen Eigenschaften und deren maximales Auftreten, welche von der Aktivität des gesamten durch Zersetzung entstandenen Zinkoxyds herrühren. Diese Erscheinungen und ihr Einfluss auf die Zerfallsgeschwindigkeit wird in dem Abschn. 8 erörtert.

6. Der Verlauf der Zersetzungsgeschwindigkeiten nach Überschreitung des Zustandes maximaler Grösse der Phasengrenzflächen.

Wir konnten im vorigen Abschnitt feststellen, dass bei allen unseren Versuchsreihen ohne Gegenreaktion die maximale Grösse der zwischen Zinkcarbonat und Zinkoxyd entstehenden Phasengrenzflächen etwa bei einem Wert $n = 0{\cdot}8$ oder etwas darüber erreicht wird. Von hier ab folgen bei der weiteren Zersetzung die Reaktionsgeschwindigkeiten der Gleichung

$$\frac{dn}{dt} = k \cdot n^{2/3}.$$

Hierbei bedeutet k bei gleichbleibender Temperatur eine Konstante.

Die naturwissenschaftliche Bedeutung dieser Gleichung lässt sich unschwer aus dem im vorigen Abschnitt dargelegten Vorstellungskreis

folgern: Im Zustand der maximalen Grösse der Phasengrenzflächen liegen nach den früheren Ausführungen Zinkcarbonatkristalle vor, welche mit einer sehr dünnen Schicht von Zinkoxyd völlig überzogen sind. Bedenken wir, dass die jeweils im Bodenkörper befindliche Anzahl Mole Zinkcarbonat $=n$ proportional sein muss dem Volumen derselben, stellen wir ferner das Letztere durch seine Linearausdehnung $=r$ dar, so dass gilt $n=k' \cdot r^3$ und machen wir schliesslich die hier einzig mögliche Annahme, dass der Zersetzungsvorgang gegen den Kern gleichförmig fortschreitet, also $\frac{dr}{d\tau}=\text{const}$ gilt, so ergibt sich durch Umformung daraus die obige Gleichung. Diese Gleichung besagt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der in den Phasengrenzflächen liegenden Anzahl Moleküle $ZnCO_3$ ist; hierbei wird gefordert, dass die einzelnen Partikelchen untereinander gleichgross sind und sich von der Gestalt einer Kugel oder eines regulären Körpers nicht allzuweit unterscheiden. Die bis zu einem gewissen Grad wohl unvermeidlichen Abweichungen von dieser Forderung sind eine der Ursachen für die kleinen völlig unregelmässig verteilten Abweichungen der beobachteten von den berechneten Kurven. Irgendwelche Anzeichen über einen Einfluss von Diffusionsvorgängen auf den Verlauf der Geschwindigkeiten konnte kaum festgestellt werden. Mit Rücksicht auf das viel geringere Molekularvolumen des Zinkoxyds im Vergleich zu demjenigen des Zinkcarbonats und die dadurch bedingte Porosität der das Zinkcarbonat umhüllenden Zinkoxydschalen ist das Auftreten eines Diffusionseffektes in merklichem Ausmasse auch wenig wahrscheinlich.

Eine besondere Belastungsprobe für die Zuständigkeit der obigen Gleichung ist es, wenn man versucht den Proportionalitätsfaktor k als eine Temperaturfunktion darzustellen, wie sie dem kinetischen Vorstellungskreis entspricht, also $\ln k = \frac{A}{T} + B$.

In der Tabelle 1 sind für jede Temperatur unter die ohne Gegenreaktion beobachteten Werte für $\frac{dn}{d\tau}$ diejenigen Werte eingesetzt, die nach der Gleichung

$$\frac{dn}{d\tau} \cdot 10^5 = n^{2/3} \cdot e^{-\frac{19340}{T} + 30{\cdot}58} \qquad (2)$$

berechnet wurden. Man sieht, dass die so berechneten und beobachteten Werte für alle Temperaturen in dem Gebiet $n=0{\cdot}8$ bis $n=0{\cdot}1$ sehr befriedigend übereinstimmen. Es ist somit möglich mit Hilfe der Gleichung (2) und nur zweier individueller Konstanten

den Zersetzungsvorgang (ohne Gegenreaktion) sowohl in der Abhängigkeit von der Temperatur als auch von der Zusammensetzung des Bodenkörpers darzustellen. Überdies sieht der kinetische Vorstellungskreis in der Grösse $R \cdot 19340 = 38400$ cal eine Energiegrösse von bestimmter naturwissenschaftlicher Bedeutung.

In der gleichen Weise war die Gesamtheit unserer an dem Smithsonit *B* (vgl. Abschn. 2) angestellten Beobachtungen wiedergebbar durch die Gleichung (2) und den Konstanten 19210 bzw. 31·44, welche sich in der praktischen Auswirkung kaum von den für den Smithsonit *A* zuständigen Konstanten unterscheiden. Die Verschiedenheit der Herkunft und insbesondere gewisser Verschiedenheiten in der Quantität der Verunreinigungen war hier ohne merklichen Einfluss auf die Zerfallsgeschwindigkeiten. Wichtig ist ferner, dass die Versuche mit dem Smithsonit *B* in dem Temperaturgebiet 425° bis 375° ausgeführt wurden, so dass die Gültigkeit unserer Gleichung (2) in der Richtung gegen die tieferen Temperaturen eine Erweiterung erfährt.

Es scheint uns die Annahme berechtigt, dass innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Gleichung (2) sich die Zersetzungsvorgänge im wesentlichen so abspielen, wie sie bei der rationellen Ableitung dieser Gleichung (vgl. den 2. Absatz dieses Abschnitts) vorausgesetzt wurden. Gegen diese Deutung kann der Einwand erhoben werden, dass die Reaktion tatsächlich monomolekular $\left(\frac{dn}{d\tau} = kn\right)$ verläuft und dass der beobachtete Exponent $^2/_3$ lediglich dadurch zustande kommt, dass im Innern der Partikelchen eine niederere Temperatur herrscht als an ihrer Oberfläche und dem Thermometer und infolgedessen gegenüber einem monomolekularen Zerfall anscheinend in dem Masse eine Verlangsamung eintritt, als der Zerfall gegen die Partikelmitten fortschreitet. Eine solche Deutung erscheint uns auf Grund der Gesamtheit unserer Erfahrungen sehr unwahrscheinlich, ist aber in eindeutiger Weise schwer widerlegbar. Über unsere, zur Klärung dieser Frage ausgeführten Experimente ist schon früher (letzter Absatz des Abschn. 3) berichtet worden.

Schliesslich sei betont, dass sich unsere beobachteten Werte weder durch eine Relation $\left(\frac{dn}{d\tau} = kn\right)$ noch vielleicht durch eine solche aus Diffusionsvorstellungen abgeleitete Relation von der Form

$$\frac{dn}{d\tau} = k \cdot n^{1/3}$$

auch nur bei einer einzigen Temperatur halbwegs befriedigend wiedergeben lassen. Andererseits wäre es unzulässig, die Anwendbarkeit der Gleichung (2) auf jedweden thermischen Zerfall vom vorliegenden Typus insbesondere auf alle Zerfallsreaktionen von Carbonaten anzunehmen. CENTNERSZWER (loc. cit.) hat für frisch gefälltes Cadmiumcarbonat und SLONIM (loc. cit.) für Calcit einen monomolekularen Zerfall $\left(\frac{d\,n}{d\,\tau} = k \cdot n\right)$ beobachtet. Es scheint, dass der letztere Zerfallstypus bei frisch und rasch gefällten Präparaten, bei denen sich die Moleküle angesichts zahlreicher Kristallbaufehler den an der Oberfläche liegenden Molekülen ähnlich verhalten, ferner bei Zersetzungen bei sehr hohen Temperaturen und vielleicht auch bei Bodenkörpern mit sehr hohem Dispersitätsgrad, zuständig ist. Ein Verhalten, wie es durch die Gleichung (2) gekennzeichnet ist, dürfte hingegen bei den reinen, vollständig zu Ende gealterten Präparaten mit niedriger Zersetzungstemperatur zutreffen.

7. Die Zersetzungsgeschwindigkeiten bei dem Zerfall mit Gegenreaktion.

Bei dem System $ZnCO_3 \mid ZnO \mid CO_2$ können nach einer endgültigen Gleichgewichtseinstellung im Bodenkörper nur feste Phasen konstanter Zusammensetzung enthalten sein; es sind dies das stabile, inaktive $ZnCO_3$ bzw. ZnO. Bei einem so gekennzeichneten System muss der endgültige Gleichgewichtsdruck unabhängig sein von der relativen und absoluten Menge der beiden im Bodenkörper vertretenen Phasen. Es muss daher[1]) die Geschwindigkeit der Gegenreaktion derselben Grösse proportional sein, wie die Geschwindigkeit der reinen Zerfallsreaktion. Macht man überdies die sehr naheliegende und für den Zerfall des $CaCO_3$ von SLONIM als zutreffend bewiesene Annahme, derzufolge die Geschwindigkeit der Gegenreaktion auch proportional dem Gasdruck p ist, so wird für diesen allgemeinen Fall die resultierende Zerfallsgeschwindigkeit bei einer konstanten Temperatur gegeben sein durch den Ausdruck

$$\frac{d\,n}{d\,\tau} \cdot 10^5 = k \cdot n^{2/3} - k_t' \cdot p \cdot n^{2/3}.$$

Setzt man für das erste Glied auf der rechten Seite die durch die Gleichung (2) (vorigen Abschnitt) gegebenen speziellen Zahlen ein, so ergibt sich

$$\frac{d\,n}{d\,\tau} \cdot 10^5 = n^{2/3} \cdot e^{-\frac{19340}{T} + 30{\cdot}58} - n^{2/3} \cdot p \cdot k_t'. \qquad (3)$$

[1]) Vgl. CH. SLONIM, Z. Elektrochem. **36**, 446. 1930, zweite Spalte oben.

Wenn man für unsere Versuchstemperaturen für k' die folgenden Werte einsetzt $k'_{460} = 0{\cdot}130$, $k'_{445} = 0{\cdot}111$, $k'_{430} = 0{\cdot}0830$ und für $k'_{415} = 0{\cdot}0614$, so berechnen sich auf dieser Grundlage die Zerfallsgeschwindigkeiten, wie sie in der Tabelle 1 in den Zeilen 9 wiedergegeben sind. Der Vergleich mit den beobachteten Werten lehrt, dass dieselben durch die Gleichung (3) bei den n-Werten $< 0{\cdot}8$ sehr gut wiedergeben werden; nennenswertere Abweichungen ergeben sich nur bei einzelnen Werten der bei 430° ausgeführten Versuchsreihe.

8. Die Aktivität des im Abbau entstandenen Zinkoxyds.

Die Überlegungen, welche zur Aufstellung der Gleichung (3) führten, sind unabhängig von der Art der Deutung, welche man der Gleichung (2) (vorletzter Absatz des Abschn. 6) gibt. Die Gleichung (3) ist eine von der Thermodynamik geforderte notwendige Folgerung aus der Gleichung (2), auch wenn die Gleichung (2) nur rein empirischen Charakter hätte.

Andererseits besitzt die Gleichung (3) offenkundige Mängel: Sie gibt die bei 430° mit Gegenreaktion beobachteten Geschwindigkeiten nur in dem Gebiet etwa $n = 0{\cdot}3$ bis $0{\cdot}6$ richtig wieder (vgl. die Tabelle 1); es ist ferner nicht möglich, die Abhängigkeit der Konstanten k' von der Temperatur durch eine einfache logarithmische Funktion auszudrücken, wie dies für die Konstante k (vgl. die Gleichung (2) im Abschn. 6) völlig zwangslos durchführbar war.

Die Unvollkommenheit in der Erfassung des wahren Verlaufes durch die Gleichung (3) beruht auf der Annahme, dass das im Abbau entstandene und nicht mehr in den Phasengrenzflächen befindliche Zinkoxyd sich auch an der Gegenreaktion überhaupt nicht mehr beteiligt. Diese Voraussetzung würde für ein stabiles, also vollständig gealtertes grobkörniges Zinkoxyd zutreffen; sie trifft nicht zu für die aktiven Formen, in denen das Zinkoxyd in seinen ersten Lebensaltern auftritt. Der grössere Energieinhalt, welchen das noch nicht zu Ende gealterte Zinkoxyd im Vergleich zu seiner stabilen Form besitzt, kann in mannigfacher Weise in Erscheinung treten; so z. B. durch eine grössere Reaktivität oder eine grössere Wirksamkeit als Katalysator[1]) und Sorbens[2]), durch grössere Löslichkeit[3]), Räumigkeit[3]), ebenso

[1]) G. F. Hüttig und I. Fehèr, Z. anorg. Ch. **197**, 129. 1931. G. F. Hüttig, O. Kostelitz und I. Fehèr, Z. anorg. Ch. **198**, 206. 1931. E. Rosenkranz, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 407. 1931. [2]) G. F. Hüttig und W. Neuschul, Z. anorg. Ch. **198**, 219. 1931. [3]) G. F. Hüttig und B. Steiner, Z. anorg. Ch. **199**, 149. 1931.

stellen sich, insolang derartige aktive Abbauformen vorliegen, andere Gleichgewichtsdrucke ein[1]). Für die vorliegenden reaktionskinetischen Fragen ist die im nachfolgenden Abschnitt beschriebene direkte und zahlenmässige Beobachtung wichtig, derzufolge die aktiven Zinkoxydformen eine stärkere, also von Null verschiedene Beteiligung an der Gegenreaktion aufweisen.

Ein Ausdruck für die in der Anordnung II (vgl. Abschn. 3) in Erscheinung tretenden Geschwindigkeiten müsste demnach für eine bestimmte konstante Temperatur die Form haben

$$\frac{dn}{d\tau} \cdot 10^5 = k \cdot n^{2/3} - k'' \cdot p \cdot n^{2/3} - x, \quad (4)$$

wobei x die Verzögerung der beobachteten Zerfallsgeschwindigkeit infolge der Anwesenheit von demjenigen aktiven Zinkoxyd ist, welches sich mit dem Zinkcarbonat in keiner Berührung (Verzahnung) mehr befindet (= „freies Zinkoxyd").

Dieser Wert x wird um so grösser sein, je grösser der Druck $= p$ und je grösser die gesamte Aktivität A des Bodenkörpers ist. Man wird also $x = A \cdot p$ setzen können, durch welchen Ausdruck die Grösse A einstweilen nach Menge und Mass auch definiert sein möge. Will man die (mittlere) Aktivität eines Moles Zinkoxyd haben (= „spezifische Aktivität"), so ist dies $= a = \frac{A}{(1-n)}$ zu setzen.

Für die bei 430° mit Gegenreaktion ausgeführten Versuchsreihen sind die beobachteten Zerfallsgeschwindigkeiten in der 8. Zeile der Tabelle 1 angegeben. Der Ausdruck $k \cdot n^{2/3}$ stellt die Zerfallsgeschwindigkeit ohne Gegenreaktion dar, wie sie als Rechenwert für die gleiche Temperatur in der 5. Zeile enthalten ist. Die 7. Zeile enthält die beobachteten p-Werte. Die Konstante k'' ist unbekannt. Es sind im Prinzip Wege denkbar, welche namentlich aus den Zuständen, welche Gleichgewichte oder Pseudogleichgewichte darstellen, diese Konstante zu errechnen gestatten; hierfür ist aber einstweilen das vorliegende experimentelle Material nicht ausreichend. Wir setzen willkürlich $k'' = 0{\cdot}0364$; dies bedeutet, dass wir den Nullpunkt der Zählung für die x-Werte willkürlich gewählt haben, statt ihn mit dem dem stabilen Zinkoxyd zukommenden Zustande zu identifizieren. Die Vergleichbarkeit der x-Werte untereinander bleibt dadurch unberührt.

[1]) Ch. Slonim, Z. Elektrochem. **36**, 439. 1930. G. F. Hüttig, Z. Elektrochem. **37**, 631. 1931.

Wir erhalten so:

$n =$	0·7	0·6	0·5	0·4	0·3	0·2	0·1
$x =$	0·0	+ 3·7	+ 3·7	+ 3·0	+ 3·0	+ 2·1	+ 0·2
$A =$	0·0	+ 0·042	+ 0·034	+ 0·023	+ 0·020	+ 0·012	+ 0·001
$a =$	—	+ 0·105	+ 0·067	+ 0·038	+ 0·028	+ 0·015	+ 0·0003

Die verzögernde Wirkung des freien Zinkoxyds auf die Zersetzungsgeschwindigkeit $= x$ ist bei dieser Versuchsreihe am grössten, wenn der Abbau bis etwa $n = 0·55$ fortgeschritten ist.

Die Gesamtaktivität des im Bodenkörper entstehenden freien Zinkoxyds $= A$ erreicht bei der vorliegenden Versuchsreihe ein Maximum, wenn der Abbau etwa bis $n = 0·6$ fortgeschritten ist, woraus sich auch die präparative Vorschrift zur Herstellung von Präparaten mit maximaler Gesamtaktivität des freien Zinkoxyds ableiten lässt. Diese Charakteristik ist begrifflich streng zu scheiden von dem Zustand maximaler Grösse der Phasengrenzflächen, welche in diesem Falle zwischen $n = 0·9$ und $0·8$ liegt (vgl. Abschn. 5). Es ist aber eine sehr naheliegende Aufgabe Präparate herzustellen, bei denen die Summe dieser beiden Effekte maximale Beträge annimmt; es ist wahrscheinlich, dass dieses Maximum der Summe zwischen den Maxima der beiden Teileffekte liegt. Diese Feststellung steht im Einklang mit Beobachtungen, welche wir in bezug auf die katalytische Wirksamkeit eines Zinkcarbonats im Verlaufe seiner Zersetzung gemacht haben. In diesem Zusammenhang sei auch daran erinnert, dass eine Beimengung von Kohlendioxyd zum Reaktionsgemisch den katalytischen Wirkungsgrad von Zinkoxyd erhöht.

Die spezifische Aktivität $= a$ muss auf alle Fälle ihr Maximum im ersten Moment des Zerfalls haben, da die weiteren Alterungsvorgänge den Mittelwert der Aktivität pro Gewichtseinheit nur herabsetzen können. Sie unterscheiden sich dadurch von der Gesamtaktivität, welche definitionsgemäss von einem Wert Null ihren Ausgang nehmen muss und über ein Maximum wieder zum Wert Null zurückkehrt, was dann der Fall ist, wenn das gesamte Zinkoxyd durch Alterung in den stabilen Zustand übergegangen ist.

Die Gesamtaktivität ($= A$), die das freie Zinkoxyd in einem bestimmten Zeitpunkt besitzt, stellt die Summation der Aktivitäten vieler untereinander verschiedener Einzelbestandteile dar. In bezug auf die Aktivität können nur solche Moleküle als untereinander gleich bezeichnet werden, die zu dem gleichen Zeitpunkt in das freie Zinkoxyd übergegangen sind. Es ist daher keineswegs einfach, für die

Grösse A die mathematische Funktion aufzustellen, welche ihre Abhängigkeit von dem Verlauf des Zerfalls darstellt und die Aktivitätsinhomogenitäten des Zinkoxyds in jedem Zeitpunkt richtig beschreibt. Nimmt man mit ROSENKRANZ (loc. cit.) an, dass bei konstanter Temperatur die Aktivität eines jeden Bestandteiles mit der Zeit nach einer e-Potenz absinkt und bedenkt man, dass (abgesehen von den Unregelmässigkeiten zu Beginn des Zerfalls, vgl. Abschn. 5) bei den Zerfallsvorgängen ohne Gegenreaktion die Zersetzung mit der Zeit linear gleichförmig gegen den Mittelpunkt der Partikelchen fortschreitet (vgl. Abschn. 6), so wird in einem solchen Falle zu jedem Zeitpunkt die spezifische Aktivität von der Oberfläche eines Partikelchens gegen seinen Mittelpunkt nach einer e-Potenz ansteigen.

9. Der direkte experimentelle Nachweis der Aktivität.

Mit dem Smithsonit A (vgl. Abschn. 2) wurden in der Versuchsanordnung II (vgl. Abschn. 2) in der gleichen Weise, wie sie zu den Ergebnissen der Tabelle 1 (Zeile 6 bis 8) führten, eine grössere Anzahl von Versuchsreihen ausgeführt, welche sich von den bisherigen nur dadurch unterschieden, dass während der Reaktion im Bodenkörper noch eine andere Substanz anwesend war; diese Substanz war stets durch Gefässwandungen von einer direkten Berührung mit dem eigentlichen Bodenkörper geschützt. Wenn keine gegenteilige Anmerkung vorgenommen ist, so befindet sich der sich zersetzende Bodenkörper in einem Gefäss, dessen Wandungen von dem inerten Zusatz umgeben waren. Um die Einwirkung des Zusatzes auf den Reaktionsverlauf zu kennzeichnen, begnügen wir uns[1]) mit der Angabe der Dauer $= \tau$ (Sekunden), welche jedesmal erforderlich war, um den Bodenkörper von dem Wert $n = 0{\cdot}8$ auf den Wert $n = 0{\cdot}2$ zu bringen. Bei diesem Vorgang ist der Kohlendioxyddruck über dem Bodenkörper jedesmal von 44 mm auf 175 mm gestiegen. Die Einwaage betrug wie bisher immer 0·0100 Mole $ZnCO_3$.

Eine Auswertung, wie sie im letzten Absatz des Abschn. 8 angedeutet ist, ist einstweilen nicht möglich. Wir begnügen uns auf Grund der obigen Versuchsergebnisse das Folgende festzustellen: Der Vergleich von Versuch Nr. 1 und 2 zeigt, dass die durch die vertauschte Anordnung hervorgerufenen Veränderungen in der Wärmezuleitung an dem Ergebnis praktisch nichts ändern. Der Versuch

[1]) Die vollständigen Versuchsreihen sind zahlenmässig wiedergegeben bei E. LEHMANN, Diss., Deutsche Technische Hochschule, Prag 1932.

Nr.	t°	Zusatz:	$\tau \cdot 10^{-1}$
1	460	Kein Zusatz	214
2	460	Wie bei Nr. 1, jedoch inneres Gefäss leer, Bodenkörper aussen	218
3	460	1·25 g Quarz	216
4	460	0·01 Mole hochgeglühtes ZnO	218
5	460	Reaktionsprodukt von Nr. 1, das ist 0·01 Mole ZnO, das zu Beginn dieses Versuches bereits insgesamt 6000 Sek. auf 460° erhitzt war	245
6	460	Zusatz von Nr. 5 noch einmal verwendet, aber 12600 Sek. bei 460° vorbehandelt	208
7	460	Zusatz wie bei Nr. 5 + Zusatz wie bei Nr. 6	244
8	460	Wie bei Nr. 5	238
9	460	Wie Nr. 5, nur dass das ZnO durch Erhitzen von $ZnCO_3$ während 6000 Sek. bei 460° im Vakuum erhalten wurde	224
10	460	Wie Nr. 9, jedoch Erhitzungsdauer 14400 Sek.	219
11	460	Wie bei Nr. 16	241
12	445	Kein Zusatz	470
13	445	Reaktionsprodukt von Nr. 12, das ist 0·01 Mole ZnO, die zu Beginn dieses Versuches bereits 9000 Sek. auf 445° erhitzt waren	515
14	445	Wie bei Nr. 13, nur dass das ZnO durch Erhitzen von $ZnCO_3$ während 9000 Sek. bei 445° im Vakuum erhalten wurde	489
15	430	Kein Zusatz	935
16	430	Reaktionsprodukt von Nr. 15, das ist 0·01 Mole ZnO, die zu Beginn dieses Versuches bereits 18000 Sek. erhitzt waren	990
17	430	Wie bei Nr. 16, nur dass das ZnO durch Erhitzen von $ZnCO_3$ während 18000 Sek. bei 430° im Vakuum erhalten wurde	815

Nr. 3 zeigt dasselbe und beweist überdies, dass die Anwesenheit eines inerten Stoffes wie Quarz an dem Reaktionsverlauf nichts ändert. Dieselbe Wirkungslosigkeit hat auch ein hochgeglühtes Zinkoxyd (Versuch Nr. 4). Im Gegensatz hierzu bewirkt die Anwesenheit eines Zinkoxyds, das während etwa $1^1/_2$ Stunden bei 460° (Versuch Nr. 5 und 7) oder während etwa $2^1/_2$ Stunden bei 445° (Versuch Nr. 13) oder während 5 Stunden bei 430° (Versuch Nr. 16 und 11) durch Zersetzen von Smithsonit in der Anordnung II entstanden waren, ganz erhebliche Verlangsamungen der beobachteten Zersetzungsgeschwindigkeiten („Bremswirkung"). Eine Vermehrung dieser Hitzevorbehandlung auf etwa die doppelte Dauer (Versuch Nr. 6, allenfalls 7) oder die Herstellung des Zusatzes im Vakuum auch während

kürzerer Dauer (Versuche Nr. 9, 14 und 17), führen zu einer praktisch vollständigen Inaktivierung des Zinkoxyds; im letzteren Falle dürfte die Aufhebung der stabilisierenden Wirkung[1]) des gasförmigen Kohlendioxyds auch mit von Belang sein.

Hohe Kohlendioxyddrucke in der Gasphase, tiefe Reaktionstemperaturen und ein möglichst rascher Verlauf des Zersetzungsvorganges begünstigen die Möglichkeit aus Zinkcarbonat Zinkoxyde optimaler Aktivität zu erhalten und zu isolieren. Da diese Forderungen zum Teil Gegensätze beinhalten, kann das Verfahren zur Darstellung von Zinkoxyden mit maximaler Aktivität nicht extreme Bedingungen einhalten, sondern muss einem Kompromiss Rechnung tragen.

10. Versuche zur Messung von Gleichgewichtsdrucken.

In der Versuchsanordnung II (vgl. Abschn. 3) wurde der Smithsonit B (vgl. Abschn. 2) solange bei konstanter Temperatur gehalten, bis an dem sich in der Gasphase einstellenden Druck keine Veränderungen festgestellt wurden. Die Ergebnisse waren die folgenden:

a) Bei 258° stellte sich der Druck erst nach 5000 Stunden auf 138 mm ein; die Unveränderlichkeit dieses Wertes wurde während weiterer 1000 Stunden beobachtet; die zugehörige Bruttozusammensetzung des Bodenkörpers entsprach der Formel $ZnO \cdot 0{\cdot}82\ CO_2$.

b) Bei 300° stellte sich der Druck nach 4500 Stunden auf 156 mm ein; seine Unveränderlichkeit wurde während weiterer 500 Stunden beobachtet; der Bodenkörper entsprach einer Zusammensetzung $ZnO \cdot 0{\cdot}63\ CO_2$.

Die Bildungswärme des Zinkcarbonats berechnet sich mit Hilfe der NERNSTschen Näherungsformel aus dem Versuch a) zu $Q = 21\,600$ cal, aus dem Versuch b) zu $Q = 21\,000$ cal; mit Hilfe der VAN 'T HOFFschen Reaktionsisochore berechnet sich aus den Versuchen a) und b) die Bildungswärme $Q = 20\,000$ cal. ROTH und CHALL[2]) finden auf der Grundlage direkter bei 50° ausgeführter thermochemischer Messungen die Bildungswärme des Zinkcarbonats zwischen 16940 cal und 17020 cal. Aus den Gleichgewichtsmessungen von CENTNERSZWER[3]) berechnet sich mit Hilfe der NERNSTschen Näherungsformel $Q = 22\,000$ cal.

[1]) Vgl. G. F. HÜTTIG, H. RADLER und H. KITTEL, loc. cit. [2]) W. A. ROTH und P. CHALL, Z. Elektrochem. **34**, 193. 1928. [3]) M. CENTNERSZWER, J. Chim. physique **27**, 9. 1930.

Prag, Inst. f. anorg. u. analytische Chemie der Deutschen Techn. Hochschule.

Zur Theorie der Fluorescenzauslöschung.

Von

K. Weber.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Fakultät der Universität Zagreb.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 27. 6. 32.)

I. Es werden Versuchsergebnisse über die Fluorescenzauslöschung in Lösungen verschiedener Acidität mitgeteilt und mit Forderungen der E. Baurschen Desensibilisierungstheorie verglichen. II. Einige weitere Versuche, die für die Theorie der Fluorescenzauslöschung von Bedeutung sein können, werden beschrieben.

I.

Die Auslöschung der Fluorescenz durch Fremdstoffzusatz wurde bisher von fast allen Forschern, die sich mit dieser Frage beschäftigten, theoretisch mit der Annahme von rein physikalischen Vorgängen erklärt, wobei von allen Erklärungsversuchen wohl die Theorie der Stösse zweiter Art am eingehendsten erforscht und begründet zu sein scheint. Kürzlich hat nun E. Baur[1]) seine photochemische Sensibilisierungs- und Desensibilisierungstheorie, die auf der Annahme einer Molekularelektrolyse fusst, auch auf die Fluorescenzauslöschung angewandt und seine theoretisch abgeleitete Formel durch meine früher mitgeteilten Versuche[2]) als bestätigt befunden. Im folgenden möchte ich noch einige Versuchsergebnisse mitteilen, welche — wie ich meine — gegen die Anwendbarkeit der Baurschen Theorie auf die Erscheinung der Fluorescenzauslöschung sprechen.

Die Auslöschung der Fluorescenz durch organische Desaktivatoren, z. B. durch Hydrochinon, wäre nach der Baurschen Theorie damit zu erklären, dass die angeregten Molekeln der fluorescierenden Substanz oxydierend wirken auf das Hydrochinon, wobei das sich bildende Chinon in einem reversiblen Reaktionszirkel wieder zu Hydrochinon reduziert wird. Die wirksamen Bestandteile des Chinon-Hydrochinon-Redoxsystems sind aber einerseits die neutralen Chinonmolekeln und andererseits die zweiwertigen Hydrochinonionen ($^{\ominus}O$—⬡—$O^{\ominus}$), was aus dem Verhalten des Redoxpotentials

[1]) E. Baur, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 465. 1932. [2]) K. Weber, Z. physikal. Ch. (B) **15**, 18. 1931.

dieses Systems gegenüber der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung hervorgeht. Der Desaktivierungsprozess wäre also nach der BAURschen Theorie und Schreibweise folgendermassen zu formulieren:

$$\mathbf{S}\left\{\begin{array}{l} \oplus\oplus + {}_\ominus O-C_6H_4-O_\ominus \longrightarrow O=C_6H_4=O \\ \ominus\ominus + O=C_6H_4=O \longrightarrow {}_\ominus O-C_6H_4-O_\ominus \end{array}\right\}.$$

Da mit zunehmender Wasserstoffionenkonzentration die Dissoziation des Hydrochinons zurückgedrängt wird und also die Konzentration des Hydrochinonions abnimmt — was auch eine Abnahme der Oxydierbarkeit des Hydrochinons bedeutet —, ist leicht einzusehen, dass der Desaktivierungsprozess und also auch die Auslöschung der Fluorescenz durch Hydrochinon in sauren Lösungen schwächer sein müsste als in neutralen oder alkalischen. In der Tabelle 1 sind Messergebnisse über die Auslöschung der Fluorescenz des Pinakryptolgelbs[1]) durch Hydrochinon in wässriger Lösung und bei Zusatz von

Tabelle 1[2]).

	Hydrochinon Mol/Liter	0·010	0·025	0·050	0·075	0·100	Hw. K.
Φ	in wässriger Lösung	80·2	64·6	45·3	29·4	20·4	0·043
	in 0·1 norm. H_2SO_4	—	61·5	37·7	26·5	—	0·037
	in 1·0 norm. H_2SO_4	78·8	60·5	37·5	24·5	16·8	0·035

Schwefelsäure 0·1 und 1·0 norm. wiedergegeben. Es ist ersichtlich, dass entgegen der obigen Folgerung aus der BAURschen Theorie, die Auslöschung in saurer Lösung stärker ist als in neutraler. Aus der Tabelle 2 ist zu entnehmen, dass die Auslöschung der Fluorescenz des Pinakryptolgelbs durch Pyrogallol, innerhalb der Fehlergrenzen der Messmethode, unabhängig ist vom Schwefelsäurezusatz.

[1]) Die Lösungen dieses Farbstoffs — es wurde das als photographischer Desensibilisator gebräuchliche Präparat benutzt — sind schwach gelb gefäbrt und fluorescieren bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht intensiv gelbgrün. Bei allen Messungen wurde eine Konzentration von 0·005 % benutzt. [2]) Bezüglich der Versuchsmethodik, Bezeichnungsweise usw. siehe K. WEBER, loc. cit. Da Schwefelsäure auch schwach auslöschend wirkt auf die Fluorescenz des Pinakryptolgelbs (löschende Wirkung des SO_4-Ions), wurde bei den zweiten und dritten Versuchsreihen der Tabellen 1, 2 und 3 die Fluorescenz gegen eine Standardlösung gleichen Schwefelsäuregehalts gemessen.

Tabelle 2.

	Pyrogallol Mol/Liter	0·010	0·025	0·050	0·075	0·100	Hw. K.
Φ	in wässriger Lösung	83·6	61·3	38·6	26·3	19·1	0·036
	in 1·0 norm. H_2SO_4	82·8	60·9	39·4	26·0	18·7	

Bei der Auslöschung der Fluorescenz durch anorganische Redoxsysteme — bei welchen doch das Redoxpotential unabhängig ist von der $[H^{\cdot}]$ — ist der Einfluss der Acidität der Lösung nicht eindeutig. Für die Fluorescenz des Natriumnaphthionats habe ich in der schon erwähnten Arbeit gefunden, dass mit zunehmender $[H^{\cdot}]$ die löschende Wirkung der Salze auch zunimmt. Bei der Auslöschung der Fluorescenz des Pinakryptolgelbs durch Kaliumchlorid (Tabelle 3) ist je nach der Elektrolyt- und Säurekonzentration bald eine Zunahme, bald eine Abnahme der Auslöschung in Abhängigkeit von der $[H^{\cdot}]$ zu beobachten.

Tabelle 3.

	KCl Mol/Liter	0·05	0·10	0·15	0·30	0·50	0·75	1·00
Φ	in wässriger Lösung	94·6	86·6	82·2	70·6	58·4	51·2	44·3
	in 0·1 norm. H_2SO_4	94·2	82·5	79·3	69·6	61·2	53·3	45·7
	in 1·0 norm. H_2SO_4	—	90·6	—	76·1	65·0	59·4	55·0

Was die Gültigkeit der Baurschen Formel $\left(v=\frac{1}{\alpha+\beta[D]}\right)$ für den Verlauf der Fluorescenzauslöschung betrifft, so muss hier gesagt werden, dass O. Stern und M. Volmer[1]) (1919) bei Betrachtungen über die Beeinflussung der Fluorescenzintensität durch Molekularstösse bei Gasen eine vollkommen identische Formel abgeleitet haben. B. M. Badger[2]) fand diese Formel auch für Gasgemische gültig, S. I. Wawilow[3]) hat durch seine Ableitungen für die Fluorescenzauslöschung in Lösungen mit Hilfe der Theorie der Stösse zweiter Art die physikalische Bedeutung der Konstante (β) gegeben und

[1]) O. Stern und M. Volmer, Physikal. Z. **20**, 183. 1919. [2]) B. M. Badger, Z. Physik **55**, 56. 1929. [3]) S. I. Wawilow, Z. Physik **53**, 665. 1929.

schliesslich ist auch der von F. PERRIN[1]) benutzte Ausdruck ($\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-kc}$) identisch mit der E. BAURschen Formel. Die Gültigkeit dieser Formel — welche also verschieden abgeleitet werden kann — vermag daher keine Theorie zu stützen.

Eine weitere Anomalie bei der Anwendung der BAURschen Theorie kommt dadurch zum Ausdruck, dass offenbar nach dieser Theorie die Eigenschaft desaktivierend zu wirken nur reversiblen Redoxsystemen zugeschrieben werden kann, wenn die Annahme, dass der Desaktivator chemisch dauernd nicht verändert wird zu Recht bestehen soll. Die Oxydation der Alkohole zu Aldehyd ist aber ein ausgesprochen irreversibler Prozess[2]), was auch daraus hervorgeht, dass Aldehyde unangreifbaren Elektroden kein konstantes wohldefiniertes Redoxpotential zu erteilen vermögen[3]) und nach H. WIELAND[4]) „der Aufnahme des Palladiumwasserstoffes an die $C:O$-Doppelbindung ein chemischer Widerstand im Wege ist". Die Deutung der Hemmung der Autoxydation des Natriumsulfits durch Benzylalkohol mit der Annahme, dass ein reversibler Reaktionszirkel besteht[5]), scheint mir daher ebenfalls nicht einwandfrei zu sein.

II.

Die Fluorescenz des Pinakryptolgelbs wird durch Zusatz von Elektrolyten und organischen Desaktivatoren in hohem Masse ausgelöscht. Selbst Sulfate und Chloride, die doch die Fluorescenz anderer Substanzen kaum zu beeinflussen vermögen, wirken in diesem Sinne. In der Tabelle 4 sind die Halbwertkonzentrationen (Hw.K.) — molare Konzentration des Desaktivators, bei welcher die Fluorescenz zur Hälfte ausgelöscht ist — für die Fluorescenz dieses Farbstoffes und einige löschend wirkende Verbindungen zusammengestellt, sowohl für wässerige als auch für äthylalkoholische Lösungen. Es ist dazu zu bemerken, dass Pinakryptolgelb in alkoholischer Lösung wesentlich intensiver fluoresciert als in wässeriger, was durch einen verschiedenen Assoziationsgrad[6]) der Farbstoffmolekeln erklärt werden kann. In wässerig-alkoholischer Lösung ist die Fluorescenzintensität bei kon-

[1]) F. PERRIN, C. r. **182**, 929. 1926. [2]) Vgl. L. MICHAELIS, Oxydations-Reduktionspotentiale, S. 92. Verlag von Julius Springer, Berlin 1929. [3]) H. v. EULER und A. ÖLANDER, Z. anorg. Ch. **149**, 1. 1925. [4]) H. WIELAND, Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 489. 1912. [5]) E. BAUR, loc. cit., S. 468. [6]) Vgl. B. WALTER, Wied. Ann. **36**, 518. 1889. W. L. LEWSCHIN, Z. Physik **72**, 382. 1932. F. PERRIN, C. r. **192**, 1727. 1931.

Tabelle 4[1]).

Desaktivator	Hw. K.									
	KJ	KBr	KCl	HCl	NH_4Cl	$^1/_2\ SrCl_2$	H_2SO_4	$ZnSO_4$	Hydrochinon	Pyrogallol
wässrige Lösung	—	0·500*	0·800	0·850	0·870	0·950	$>$ 1·70	1·70*	0·042	0·037
96 %ige äthylalkoholische Lösung	0·014	0·015*	—	—	—	—	—	—	0·076	0·050

stanter Farbstoffkonzentration (0·005 %) von der Alkoholkonzentration abhängig, wie es aus der Tabelle 5 und der Fig. 1 ersichtlich ist. Durch diese Erscheinung wird auch die stärker löschende Wirkung des Hydrochinons und Pyrogallols in wässeriger Lösung verständlich, ist doch die Annahme, dass für die Desaktivierung einer kleineren Anzahl von fluorescierenden Molekeln (bei starker Assoziation) auch eine kleinere Konzentration des Desaktivators ausreicht, naheliegend. Weniger verständlich ist das Verhalten der Elektrolyte (*KBr*, *KJ*), welche die Fluorescenz wesentlich schwächer herabmindern in wässeriger als in alkoholischer Lösung.

Tabelle 5.

$C_2H_5 \cdot OH$ %	—	24·0	38·4	48·0	62·4	72·0	81·6	96·0
Φ	12·0	23·5	35·6	49·0	67·2	84·2	91·6	100

Die Wirkung der Elektrolyte auf wässerige Lösungen des Pinakryptolgelbs besteht, neben der Auslöschung der Fluorescenz, auch noch in einer Koagulierung des Farbstoffs, die bei grösseren Elektrolytkonzentrationen besonders ausgeprägt ist. Die Reihenfolge der koagulierenden Wirkung fällt bei den Alkalisalzen zusammen mit der Reihenfolge der auslöschenden Wirkung auf die Fluorescenz, indem sie von den Chloriden über die Bromide zu den Jodiden ansteigt. Dass dennoch kein direkter Zusammenhang zwischen der Elektrolytkoagulation und der Fluorescenzauslöschung besteht, geht aus folgenden zwei Beobachtungen hervor. 1. Die Auslöschung der Fluorescenz durch

---

[1]) Die Werte dieser Tabelle wurden durch graphische Intrapolation erhalten, wobei für jede Löschsubstanz der gesamte Verlauf der Löschkurve ausgemessen wurde. Die mit * bezeichneten Werte ergaben sich durch Extrapolation, da ungünstige Löslichkeitsverhältnisse die Ausmessung der ganzen Löschkurve nicht zuliessen.

Chloride ist nahezu unabhängig vom Kation (vgl. die Tabelle 4), nicht so die koagulierende Wirkung. Die Koagulation durch Kaliumchlorid beginnt etwa bei einer Konzentration von 1·5 Mol/Liter, Salzsäure hingegen koaguliert den Farbstoff überhaupt nicht, auch wenn man ihre Konzentration auf etwa 8 Mol/Liter erhöht. 2. Die Geschwindigkeit der Elektrolytkoagulation wird durch Zusatz von organischen und anorganischen Desaktivatoren in hohem Masse gehemmt.

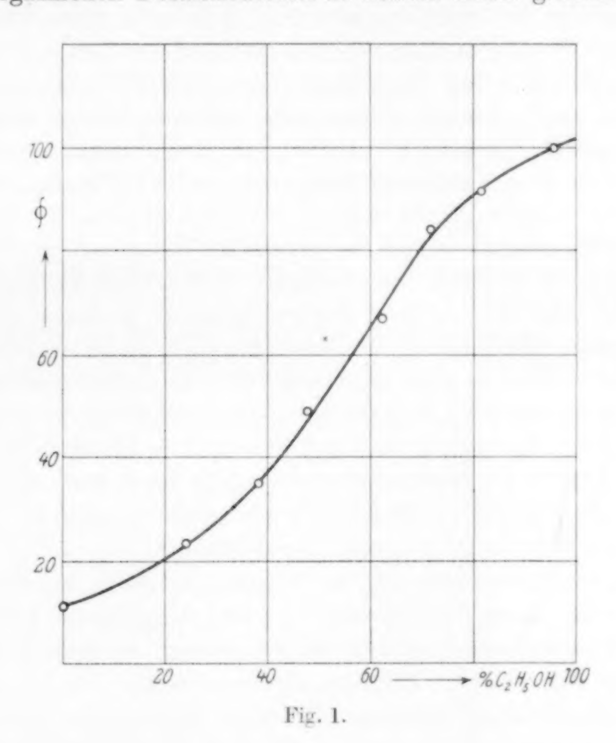


Fig. 1.

So wird die Geschwindigkeit, mit welcher Pinakryptolgelb aus wässerigen Lösungen durch Zusatz von Kaliumjodid ausgeschieden wird, stark gehemmt durch Anwesenheit von Hydrochinon. Besonders schön ist das zu beobachten, wenn die Elektrolytkonzentration nicht zu gross ist (< 0·1 Mol/Liter) und daher die Koagulation verhältnismässig langsam erfolgt. Mit zunehmender Hydrochinonkonzentration nimmt die hemmende Wirkung auch durchwegs zu. In gleichem Sinne wirken in verdünnten Lösungen auch anorganische Desaktivatoren, also Elektrolyte, welche in grösseren Konzentrationen selbst

auf den Farbstoff fällend wirken, z. B. Natriumchlorid auf die Koagulation des Pinakryptolgelbs durch Kaliumjodid. In diesem Falle ist aber eine für den Hemmungsprozess optimale Natriumchloridkonzentration zu beobachten, indem die hemmende Wirkung zunächst mit zunehmender Konzentration ansteigt, dann wieder abfällt und schliesslich bei grosser Natriumchloridkonzentration eine Beschleunigung der Koagulationsgeschwindigkeit zeigt. Diese Beobachtungen über die Hemmung der Koagulationsgeschwindigkeit von Farbstofflösungen zeigen, dass dieser Prozess prinzipiell identisch verläuft mit der Hemmung photochemischer Reaktionen bzw. mit der von thermischen Reaktionen und schliesslich mit der Auslöschung der Fluorescenz durch Fremdstoffzusatz. Es scheint mir daher die Vermutung berechtigt, dass es sich auch bei dieser hemmenden Wirkung um Stösse zweiter Art handelt, durch welche der Desaktivator (Hydrochinon, $NaCl$) auf thermisch aktivierte Ionen des koagulierend wirkenden Elektrolyten (KJ) desaktivierend wirkt. Bei anorganischen Desaktivatoren besteht neben dieser desaktivierenden Wirkung auch noch eine koagulierende Wirkung des Desaktivators, die je nach den Konzentrationsverhältnissen die hemmende Wirkung auch überwiegen kann.

Ultramikroskopisch sind die Lösungen des Pinakryptolgelbs nicht auflösbar und sie bleiben auch bei Zusatz von Elektrolyten optisch leer, selbst wenn die Elektrolytkonzentration schon fast die Fällungskonzentration für das betreffende Salz erreicht hat (z. B. KCl 1·0 norm.) und die Fluorescenz schon stark ausgelöscht ist.

Trotzdem die Fluorescenz des Pinakryptolgelbs, wie früher dargelegt wurde, durch Desaktivatoren leicht ausgelöscht wird, findet eine Konzentrationsauslöschung der Fluorescenz bei diesem Farbstoff nicht oder nur in sehr kleinem Ausmasse statt. Um diese Beobachtung, die scheinbar eine ganz allgemeine Eigenschaft fluorescierender Lösungen ist — indem gewöhnlich mit leichter Auslöschbarkeit durch Desaktivatoren schwache Konzentrationsauslöschung parallel geht und umgekehrt —, erklären zu können, sei daran erinnert, dass schon E. Jette und W. West[1]) darauf hinwiesen, dass die Reihenfolge der auslöschenden Wirkung identisch ist mit der Reihenfolge der Deformierbarkeit der Ionen, also dass der polare Charakter des Desaktivators eine wesentliche Rolle bei der Auslöschung der Fluorescenz spielt. Wendet man diesen Befund auf die Konzentrationsauslöschung an, so ist zu folgern, dass mit zunehmender Polarität der fluorescierenden Substanz die Konzentrationsauslöschung ausgeprägter

wird, indem ihren unangeregten Molekeln mehr der Charakter eines Desaktivators zugeschrieben werden kann. Pinakryptolgelb besässe demzufolge einen unpolaren oder nur schwach polaren Molekelbau. Übereinstimmend mit diesen Folgerungen konnte ich beobachten, dass Perylen, das seiner chemischen Konstitution zufolge sicher als unpolar oder nur sehr schwach polar betrachtet werden kann, in Benzol gelöst keine oder nur sehr schwache Konzentrationsauslöschung der Fluorescenz zeigt, während in den Lösungen des 3, 9-perylendicarbonsulfosaurem Kaliums in *KOH* diese Erscheinung stark hervortritt. Diesen Gedanken stützen auch frühere Beobachtungen an Chininsulfat- und Natriumnaphthionatlösungen. Erstere zeigen schwächere Konzentrationsauslöschung und stärkere Auslöschbarkeit durch Fremdstoffzusatz, die Naphthionatlösungen umgekehrt.

Herrn Prof. Dr. J. Plotnikow möchte ich für die Bereitstellung der Institutsmittel für diese Arbeit bestens danken.

---

[1]) E. Jette und W. West, Pr. Roy. Soc. (A) **121**, 299. 1928.

Über die Absorptionsverteilung in Lösungen mit zwei absorbierenden Komponenten.

Von

K. Weber.

Nach Versuchen von E. Dresner und Frl. B. Agras.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Fakultät der Universität Zagreb.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 6. 32.)

Es wird durch neue Versuche gezeigt, dass die arithmetische Lichtabsorptionsverteilungsformel:

$$A_1 = J_0 \frac{i_1 c_1}{i_1 c_1 + i_2 c_2} [1 - e^{-i_1 c_1 p - i_2 c_2 p}]$$

experimentell gut bestätigt werden kann, wobei für fluorescierende Systeme die Auslöschung der Fluorescenz durch Molekularstösse berücksichtigt werden muss.

Die Ergebnisse einer früheren Arbeit[1]), welche sich mit der Frage der Lichtabsorptionsverteilung in Lösungen mit zwei absorbierenden Komponenten beschäftigte, bedürften insofern einer Ergänzung, als gezeigt werden musste, dass auch bei extrem kleinen Konzentrationen bzw. extrem grosser Lichtabsorptionskonstante der einen absorbierenden Komponente, die arithmetische Lichtverteilungsformel (L-Formel) gut anwendbar ist. Diese Ergänzung war erwünscht, weil bei diesen Versuchsbedingungen die beiden empfohlenen Verteilungsformeln (L-Formel und P-Formel[2])) die grössten Unterschiede aufweisen und weiterhin weil zu erwarten war, dass bei Messungen der Fluorescenzbeeinflussung durch Absorptionsverminderung bei extrem kleiner Konzentration der Löschsubstanz die sekundäre Fluorescenzauslöschung durch Stösse zweiter Art am kleinsten sein wird.

Im folgenden werden einige Messungen mitgeteilt[3]) über die Auslöschung der Fluorescenz des Chininsulfats und Natriumnaphthionats

---

[1]) K. Weber, Z. Elektrochem. **36**, 26. 1930. [2]) Vgl. J. Plotnikow und K. Weber, Z. Elektrochem. **34**, 316. 1928. [3]) Bezüglich der Versuchsmethodik vgl. J. Plotnikow, Z. Elektrochem. **35**, 432. 1929. Abderhalden, Handb. biol. Arbeitsmethoden, Heft 323, S. 1894, 1930 sowie K. Weber, loc. cit.

durch Zusatz von Cinnamylidenmalonsäure, da gefunden wurde, dass letztere Verbindung das zur Anregung der Fluorescenz stets benutzte ultraviolette Licht von 366 $m\mu$ extrem stark absorbiert, wodurch die oben beschriebenen Versuchsbedingungen bei diesen Stoffkombinationen erfüllt sein können.

Die Tabelle 1 zeigt die fluorometrisch gemessene molare dekadische Absorptionskonstante ε der Cinnamylidenmalonsäure (entsprechend der Absorptionsformel $A = J_0 [1 - 10^{-\varepsilon c p}]$, die natürliche Konstante i kann berechnet werden aus $i = 2{\cdot}323\,\varepsilon$) für wässerige Lösungen. Das BEERsche Gesetz ist für diese sehr kleinen Konzentrationen nicht vollkommen erfüllt, was aber auf die Berechnung der Lichtverteilung keinen wesentlichen Einfluss hat.

Tabelle 1.

Cinnamyliden-malonsäure Mol/Liter	ε	
	Schichtdicke $p = 1$ cm	Schichtdicke $p = 2$ cm
$10 \cdot 10^{-5}$	9818	—
$5 \cdot 10^{-5}$	9663	9965
$3{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	9436	9435
$2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	9362	9361
$2 \cdot 10^{-5}$	9308	9188

Die Messergebnisse für die Lichtabsorptionsverteilung sind in den graphischen Darstellungen der beigefügten Figuren wiedergegeben. Die mit „L“ bezeichneten Kurven sind berechnet nach der Formel

$$A_1 = J_0 \frac{i_1 c_1}{i_1 c_1 + i_2 c_2} \cdot [1 - e^{-i_1 c_1 p - i_2 c_2 p}]$$

(L-Formel), die mit „P“ bezeichneten nach der Formel

$$A_1 = J_0 \frac{1 - e^{-i_1 c_1 p}}{2 - e^{-i_1 c_1 p} - e^{-i_2 c_2 p}} [1 - e^{-i_1 c_1 p - i_2 c_2 p}]$$

(P-Formel), während die mit „F“ bezeichneten der gemessenen Fluorescenzintensität entsprechen. Die Fig. 1 zeigt die Resultate für die Stoffkombination: Chininsulfat + Cinnamylidenmalonsäure, die Fig. 2 für Natriumnaphthionat + Cinnamylidenmalonsäure und die Fig. 3 für beide Kombinationen, jeweils für Konzentrationsverhältnisse, bei welchen $i_1 c_1 = i_2 c_2$ ist. Aus diesen Figuren ist ersichtlich, dass dem Charakter nach die L-Formel dem gemessenen Kurvenverlauf entspricht, wenn auch die gemessenen Werte durchwegs kleiner sind als die berechneten. Die P-Formel vermag die gemessenen Werte auch

dem Charakter der Kurve nach nicht richtig wiederzugeben. Aus den Abweichungen zwischen der L-Formel und den gemessenen Werten

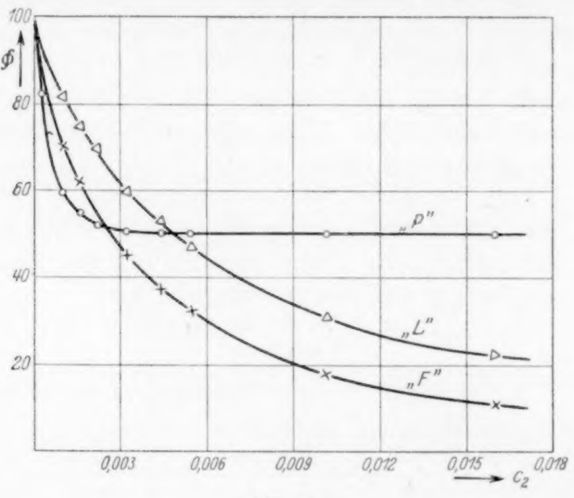


Fig. 1.

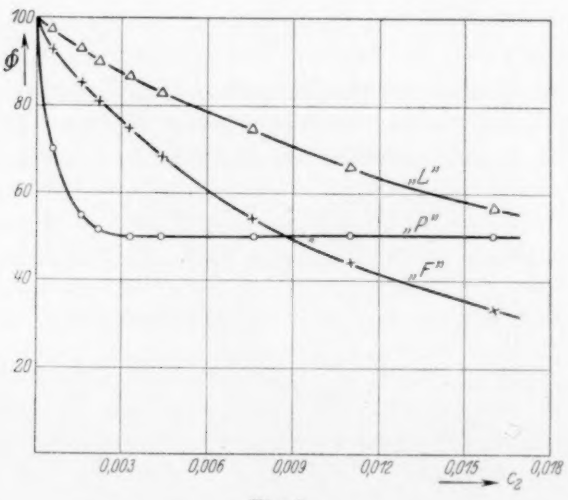


Fig. 2.

kann man schliessen, dass die Cinnamylidenmalonsäure gegen Erwartung auch bei den verwandten kleinen Konzentrationen, nebst der Absorptionsverminderung sekundär — offenbar durch Stösse zweiter

Art — stark auslöschend wirkt auf die Fluorescenz. Diese auslöschende Wirkung erfolgt sehr stark auf die Fluorescenz des Natriumnaphthionats, für welche Stoffkombination sich aus den Messungen eine Halbwertkonzentration der Löschung von $6{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter berechnet. Eine so grosse löschende Wirkung wurde bisher noch für keinen Desaktivator beobachtet[1]) und es ist daher verständlich, dass selbst bei sehr kleinen Konzentrationen der Löschsubstanz die Absorptionskurve mit der Emissionskurve nicht zusammenfallen kann. Für Chininsulfatlösungen beträgt die Halbwertkonzentration der Cinnamylidenmalonsäure nur $2{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter.

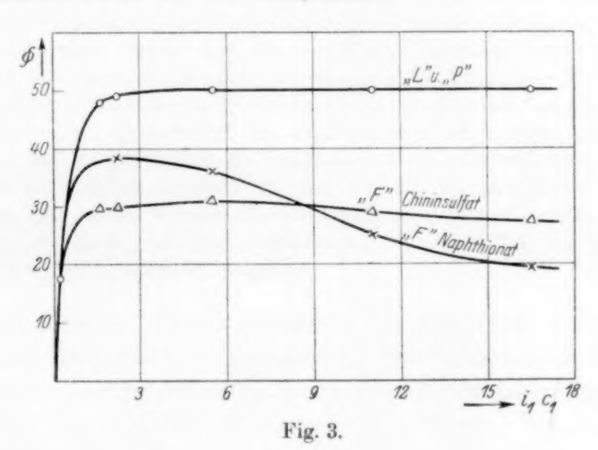


Fig. 3.

Um die gemessenen Werte rechnerisch richtig wiedergeben zu können, ist der L-Formel noch ein Korrektionsglied für die sekundäre Fluorescenzauslöschung durch Stösse zweiter Art beizufügen. Nach A. W. Banow[2]) lässt sich die Fluorescenzauslöschung durch Fremdstoffzusatz in manchen Fällen sehr gut durch die Formel $\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-\alpha \sqrt{c}}$ wiedergeben und dieser Ausdruck hat sich auch für die hier behandelten Fälle bestens bewährt, während die F. Perrinsche Formel[3]) $\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-\alpha c}$ grössere Abweichungen ergab. Es lassen sich somit die gemessenen Fluorescenzintensitäten sehr genau durch folgenden Ausdruck wiedergeben:

$$\Phi = K \cdot J_0 \frac{i_1 c_1}{i_1 c_1 + i_2 c_2} [1 - e^{-i_1 c_1 p - i_2 c_2 p}] \cdot e^{-\alpha \sqrt{c_2}}.$$

[1]) Vgl. K. Weber, Z. physikal. Ch. (B) **15**, 18. 1932 sowie die vorangehende Arbeit. [2]) A. W. Banow, Z. Physik **64**, 121. 1930. [3]) F. Perrin, C. r. **182**, 929. 1926.

Φ ist die relative Fluorescenzintensität (in Prozent), K die Fluorescenzausbeute (relativ = 1 genommen), J_0 die relative Intensität der erregenden Strahlung (= 100), a eine Konstante und c_2 die molare Konzentration der Löschsubstanz. Für a ergaben sich folgende Werte:

Natriumnaphthionat + Cinnamylidenmalonsäure 5·39
Chininsulfat + Cinnamylidenmalonsäure . . . . 2·98.

Herrn Prof. Dr. J. Plotnikow möchte ich für das allseitige Entgegenkommen bei der Durchführung dieser Arbeit bestens danken.

Über die RAMAN- und Ultrarotspektren des Kohlendioxyds.

Von

A. Langseth und J. Rud Nielsen[1]).

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 20. 7. 32.)

Anlässlich einer in dieser Zeitschrift kürzlich erschienenen Arbeit von R. MECKE wird die Deutung der RAMAN- und Ultrarotspektren des Kohlendioxyds kurz besprochen. Es wird gezeigt, dass die von MECKE gegebene Deutung des RAMAN-Spektrums sehr unwahrscheinlich ist, wogegen die FERMIsche Theorie, die von MECKE abgelehnt wird, imstande ist, die für die Analyse der Spektren bestehenden Schwierigkeiten zu überwinden. Es wird eine vorläufige Mitteilung über eigene Messungen des RAMAN-Spektrums von gasförmigem Kohlendioxyd gegeben. Aus diesen werden Trägheitsmomente für das CO_2-Molekül sowohl im Grundzustand als in den den beiden starken RAMAN-Frequenzen entsprechenden schwingungsangeregten Zuständen berechnet. Schliesslich wird ein Teil des Energieniveaudiagramms des CO_2-Moleküls gegeben.

Wir haben das RAMAN-Spektrum von gasförmigem Kohlendioxyd mit grosser Dispersion aufgenommen. Die Kameralinse des in einem Thermostaten eingebauten Vierprismenspektrographen hatte eine Öffnung von 5 cm und eine Brennweite von 70 cm. Das Kohlendioxyd wurde bei 30 Atm. Druck durch vier 32 cm lange Quecksilberbogenlampen beleuchtet. Die Expositionszeit betrug 14 Tage. Ausser den von DICKINSON, DILLON und RASETTI[2]) beobachteten vier RAMAN-Frequenzen haben wir dadurch mehrere schwache Linien gefunden.

Wir geben hier unsere Messungen der beiden starken RAMAN-Linien wieder und stellen vergleichshalber die von DICKINSON, DILLON und RASETTI gefundenen Werte bei:

Intensität	$\Delta\nu$	
	LANGSETH und RUD NIELSEN	DICKINSON, DILLON und RASETTI
Sehr stark	1388·9 cm⁻¹	1387·7 cm⁻¹
Stark	1285·8 „	1285·1 „

[1]) JOHN SIMON GUGGENHEIM Memorial Fellow. [2]) R. G. DICKINSON, R. T. DILLON und F. RASETTI, Physic. Rev. **34**, 582. 1929.

Die beiden Frequenzen sind auf zwei verschiedenen Platten je dreimal gemessen, erregt von den *Hg*-Linien 4358, 4078 und 4047 Å. Die gegebenen Werte sind Mittelwerte und wahrscheinlich richtig auf $\pm 0{\cdot}5\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Obgleich die Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, möchten wir doch im folgenden kurz die Deutung der RAMAN- und Ultrarotspektren des Kohlendioxyds besprechen, um so mehr als kürzlich MECKE[1]) eine Deutung gegeben hat, der wir in mehreren Hinsichten nicht zustimmen können.

Bekanntermassen bereitet das Auftreten von zwei starken Linien im RAMAN-Spektrum eine Schwierigkeit für die Deutung. Da es sowohl aus chemischen als aus thermodynamischen Gründen[2]) am wahrscheinlichsten ist, dass das CO_2-Molekül eine lineare symmetrische Gestalt hat, würde man im voraus im RAMAN-Spektrum nur eine starke Linie erwarten, und zwar die zur symmetrischen Schwingung der beiden Sauerstoffatome gegen das Kohlenstoffatom gehörigen Frequenz ν_1. Die beiden anderen Eigenschwingungen sind dagegen der Auswahlregel gemäss im RAMAN-Effekt verboten, weil die Polarisierbarkeit α des Moleküls durch diese Schwingungen in erster Näherung nicht beeinflusst wird[3]), da nämlich, wenn q_j die zur j'ten Normalschwingung gehörige Normalkoordinate bezeichnet,

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_j}\right)_{q_j=0} = 0, \text{ für } j = 2 \text{ oder } 3.$$

Dies ist dagegen nicht der Fall mit dem ersten „Oberton", und MECKE deutet deshalb die „überzählige" starke RAMAN-Frequenz als $2\,\nu_2$[4]). In DENNISONS Schreibweise ist die MECKEsche Deutung wie folgt:

---

[1]) R. MECKE, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 424. 1932. [2]) A. EUCKEN, Z. physikal. Ch. **100**, 159. 1921. Z. Physik **37**, 714. 1926. [3]) G. PLACZEK, Leipziger Vorträge **1931**, 71. [4]) Wir werden durchweg die von D. M. DENNISON (Rev. mod. Phys. **3**, 280. 1931) verwendete Nomenklatur benutzen. Die von MECKE vorgeschlagene Bezeichnung der Eigenfrequenzen des CO_2-Moleküls als $\nu(s)$, δ_i und $\nu(a)$ (nach DENNISON ν_1, (ν_2, l) und ν_3) ist zwar sehr anschaulich, aber für eine exakte Charakterisierung der Quantenzustände und -übergänge etwas unbequem. Nach DENNISON wird ein Zustand eindeutig bezeichnet durch Angabe der vier Quantenzahlen in der Reihenfolge (V_1, V_2, V_3, l), z. B. (1 1 0 + 1), und ein Übergang folgendermassen (0 2 0 — 2) → (0 0 1 0). Der Kürze wegen werden wir dieselbe Bezeichnung für Zustand, Eigenfunktion und Energiewert benutzen. Der Energiewert ist in der Näherung, die wir hier brauchen, unabhängig vom Vorzeichen der Quantenzahl l.

$\Delta\nu$	Intensität	Übergang
1388·9 cm⁻¹	Sehr stark	(0000) → (0200)
1285·8 cm⁻¹	Stark	(0000) → (1000)

Diese Zuordnung ist zwar formell möglich, aber, wie uns scheint, aus mehreren Gründen äusserst unwahrscheinlich.

Erstens stimmen die Intensitäten nicht. Das für die Intensität des Übergangs (0000) → (0200) massgebende Glied lautet[1])

$$(0\,0\,0\,0 \mid \alpha \mid 0\,2\,0\,0) = \frac{\sqrt{2}}{2} C_2 \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q_2^2}\right)_{q_2=0},$$

wo

$$C_2 = \frac{h}{8\pi^2 \mu \nu_2} \quad (\mu = \text{die reduzierte Masse}).$$

Da sowohl $\left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q_2^2}\right)_{q_2=0}$ als C_2 sehr klein ist, muss $(0000 \mid \alpha \mid 0200)$ ausserordentlich klein sein. Dies stimmt mit der allgemeinen Erfahrung, dass im Raman-Effekt „Obertöne“ nur äusserst selten und dann immer mit sehr geringer Intensität beobachtet worden sind. Bei gestreckten, dreiatomigen Molekülen, die in dieser Beziehung mit dem CO_2 vergleichbar sind, ist der Übergang (0000) → (0200) in flüssigem CS_2 mit geringer Intensität gemessen worden[2]). Auch im Raman-Spektrum von gasförmigem N_2O haben wir[3]) kürzlich den betreffenden Übergang nachweisen können. Auch in diesem Falle ist die Linie sehr schwach, während man sie nach der Meckeschen Auffassung von ungefähr derselben Intensität wie im CO_2 erwarten sollte.

Obwohl man nicht imstande ist die Intensität der (0000) → (0200)-Linie genau vorauszuberechnen, lässt es sich doch sagen, dass diese viel schwächer als die im Raman-Effekt stark aktive Grundfrequenz (0000) → (1000) sein muss. Es kann deshalb kaum richtig sein, wenn Mecke die stärkere Raman-Linie des Kohlendioxyds als einen „Oberton“ deutet, während er die schwächere Linie mit der mit grosser Intensität zu erwartenden symmetrischen Grundschwingung identifiziert.

Wenn man aber trotzdem annehmen würde, dass die Meckesche Deutung richtig wäre, dann müsste auch der Übergang (0 0 0 0) → (0 2 0 ± 2) mit einer ähnlichen Intensität vorhanden sein, wie wir

---

[1]) G. Placzek, Leipziger Vorträge **1931**, 94. [2]) Vgl. D. M. Dennison und N. Wright, Physic. Rev. **38**, 2077. 1931. [3]) A. Langseth und J. Rud Nielsen, Nature **130**, 92. 1932.

es auch beim N_2O gefunden haben[1]). Das ist aber nicht der Fall. MECKES Deutung der sehr schwachen RAMAN-Linie, 1408 cm^{-1}, als (0000) → (020 ± 2) ist deshalb schon aus diesem Grund wenig plausibel. Wie wir im folgenden zeigen werden, lehrt auch der Vergleich mit dem ultraroten Absorptionsspektrum, dass es nicht möglich ist, seine Deutung dieser Linie aufrecht zu halten.

Von der MECKEschen Deutung würde weiter folgen, dass die RAMAN-Linie entsprechend dem Übergang (0000) → (1000) beinahe vollständig polarisiert sein müsste, während die (0000) → (0200)- sowie die (0000) → (020 ± 2)-Linien wegen der Asymmetrie bzw. der Entartung eine starke Depolarisation $\left(\varrho \simeq \frac{6}{7}\right)$ aufweisen müssten. Wir haben eine quantitative Bestimmung von den Polarisationszuständen der beiden starken RAMAN-Linien in CO_2 angefangen, aber diese ist noch nicht abgeschlossen. Inzwischen hat BHAGAVANTAM[2]) nach einer Methode, die allerdings nicht sehr genaue Messungen erlaubt, unter anderen Gasen auch für CO_2 den Polarisationszustand der starken RAMAN-Linien bestimmt und dabei für beide Linien dieselbe niedrige Depolarisation $\varrho = 0{\cdot}2$ gefunden. Dies Ergebnis ist entscheidend, indem es mit der MECKEschen Deutung unvereinbar ist.

Um das Auftreten von zwei starken Frequenzen im RAMAN-Spektrum zu erklären, hat nun FERMI[3]) angenommen, dass beim CO_2 eine zufällige Entartung zwischen zwei Energieniveaus besteht, indem $\nu_1 \simeq 2\,\nu_2$ ist. Dadurch entsteht eine starke Kopplung zwischen den beiden Niveaus. Dies bewirkt eine nicht anschaulich zu beschreibende Zusammenschmelzung der betreffenden Zustände unter gleichzeitiger Aufspaltung in getrennte Niveaus, deren gegenseitiger Abstand um so grösser sein wird, je grösser die Kopplung ist.

Mit Hilfe der DENNISONschen[4]) Koordinaten lässt sich die FERMIsche Deutung kurz wiedergeben wie folgt:

Nehmen wir den von DENNISON benutzten Ausdruck für die Perturbationsenergie an, und betrachten wir besonders das Kopplungsglied $\beta q r^2$, dann wird der für unser Problem massgebende Teil der Energiematrix, wenn seine Elemente nach den Zuständen (1000),

---

[1]) A. LANGSETH und J. RUD NIELSEN, loc. cit. [2]) S. BHAGAVANTAM, Indian J. Phys. **6**, 319. 1931. [3]) E. FERMI, Z. Physik **71**, 250. 1931. [4]) D. M. DENNISON, loc. cit.

(0200), (020+2) und (020−2) geordnet sind, annähernd die folgende Form haben:

$$\begin{pmatrix} A & C & 0 & 0 \\ C & B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & B' & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B' \end{pmatrix}$$

wo

$$\begin{aligned} A &= h(\nu_1 + x_{11}) \quad + \text{Nullenergie} \\ B &= h(2\nu_2 + 4x_{22}) + \text{Nullenergie} \\ B' &= h(2\nu_2 + \tfrac{8}{3}x_{22}) + \text{Nullenergie} \\ C &= \beta(1000 \mid qr^2 \mid 0200). \end{aligned}$$

Die Eigenwerte dieser Matrix sind

$$\frac{A+B}{2} \pm \sqrt{C^2 + \left(\frac{A-B}{2}\right)^2}, B', B',$$

entsprechend den Eigenfunktionen

$$(1000) - \frac{1}{C}\left\{\frac{A-B}{2} \mp \sqrt{C^2 + \left(\frac{A-B}{2}\right)^2}\right\}(0200),\ (020+2),\ (020-2),$$

oder, wenn man sie normiert,

$$K_1'(1000) + K_1''(0200), \quad K_2'(1000) + K_2''(0200), \quad (020+2), \quad (020-2),$$

wo K_1', K_1'', K_2' und K_2'' neue von A, B und C abhängige Konstanten sind.

Wenn die Differenz $A-B$ gegenüber C beträchtlich ist, dann werden K_1'' und K_2' sehr klein und K_1' und K_2'' nahezu Eins sein, und der Unterschied zwischen den beiden ersten Energiewerten und den Werten A und B wird sehr klein sein. In diesem Falle gehen unsere Formeln, wie schon Dennison und Wright[1]) bemerkt haben, in die von Dennison mittels der gewöhnlichen Perturbationsmethode gewonnenen Formeln über. Wäre aber $A-B$ im Vergleich mit C klein, dann würden K_2' bzw. K_1'' von derselben Grössenordnung wie K_1' bzw. K_2'' sein, und der Abstand zwischen den beiden Niveaus würde beträchtlich grösser als $A-B$ sein. Für $A=B$ ist

$$K_1' = K_1'' = K_2' = -K_2'' = \tfrac{1}{2},$$

und die Aufspaltung hat den Wert $2\,C$.

Die Wahrscheinlichkeiten der Raman-Übergänge vom Grundzustand zu den Zuständen $K_1'(1000) + K_1''(0200)$ bzw. $K_2'(1000) + K_2''(0200)$ sind wesentlich durch die Quadrate der Konstanten K_1' bzw. K_2' bestimmt. Sei also, wie von Fermi angenommen, K_2' —

[1]) D. M. Dennison und N. Wright, loc. cit.

wegen des zufälligen annähernden Zusammenfallens von A und B — von derselben Grössenordnung wie K_1', dann bekommt man zwei starke Linien im RAMAN-Spektrum.

Die FERMIsche Deutung der von DICKINSON, DILLON und RASETTI beobachteten schwachen RAMAN-Linien beruht ähnlicherweise auf der Annahme eines zufälligen Zusammenfallens der Niveaus $(1\,1\,0 \pm 1)$ und $(0\,3\,0 \pm 1)$. Der für das Störungsproblem massgebende Teil der Energiematrix nach den Zuständen $(1\,1\,0+1)$, $(0\,3\,0+1)$, $(0\,3\,0+3)$, $(1\,1\,0-1)$, $(0\,3\,0-1)$ und $(0\,3\,0-3)$ geordnet ist annähernd

$$\begin{pmatrix} a & c & 0 & 0 & 0 & 0 \\ c & b & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b' & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a & c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c & b & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & b' \end{pmatrix}$$

wo

$$\begin{aligned} a &= h(v_1 + x_{11} + v_2 + \tfrac{2}{3} x_{22} + x_{12}') + \text{Nullenergie}, \\ b &= h(3 v_2 + \tfrac{26}{3} x_{22}) + \text{Nullenergie}, \\ b' &= h(3 v_2 + 6 x_{22}) + \text{Nullenergie}, \\ c &= \beta(1\,1\,0 + 1 \mid q r^2 \mid 0\,3\,0 + 1). \end{aligned}$$

Die Eigenwerte dieser Matrix sind

$$\frac{a+b}{2} \pm \sqrt{c^2 + \left(\frac{a-b}{2}\right)^2},\ b',\ \frac{a+b}{2} \pm \sqrt{c^2 + \left(\frac{a-b}{2}\right)^2},\ b'$$

und die entsprechenden normierten Eigenfunktionen sind

$$k_1'(1\,1\,0+1) + k_1''(0\,3\,0+1),\ k_2'(1\,1\,0+1) + k_2''(0\,3\,0+1),\ (0\,3\,0+3),$$
$$k_1'(1\,1\,0-1) + k_1''(0\,3\,0-1),\ k_2'(1\,1\,0-1) + k_2''(0\,3\,0-1),\ (0\,3\,0-3),$$

wo die Konstanten k_1', k_1'', k_2' und k_2'' einfache Funktionen von a, b und c sind.

Sei nun zufälligerweise $a-b$ klein im Vergleich mit c, dann werden k_2' bzw. k_1'' von derselben Grössenordnung wie k_1' bzw. k_2'' sein, und man bekommt zwei RAMAN-Übergänge mit vergleichbaren Intensitäten vom angeregten Niveau $(0\,1\,0 \pm 1)$.

Es ist von Bedeutung zu bemerken, dass man aus $|A-B| < C$ nicht mit Sicherheit schliessen kann, dass auch $|a-b| < c$.

Die FERMIsche Deutung der beiden starken RAMAN-Linien als

$$(0\,0\,0\,0) \rightarrow \{K_1'(1\,0\,0\,0) + K_1''(0\,2\,0\,0)\}$$

und

$$(0\,0\,0\,0) \rightarrow \{K_2'(1\,0\,0\,0) + K_2''(0\,2\,0\,0)\}$$

erklärt — im Gegensatz zu MECKEs Deutung — die grosse Intensität der beiden Linien, und diese Tatsache in Verbindung mit dem Be-

fund von Bhagavantam, dass beide Linien denselben niedrigen Depolarisationsgrad ($\varrho = 0{\cdot}2$) haben, dürfte als entscheidender Beweis für die Richtigkeit der Fermischen Theorie betrachtet werden.

Es würde von grossem theoretischen Interesse sein das genaue Intensitätsverhältnis zwischen den beiden Raman-Linien zu kennen. Dadurch würde man nämlich imstande sein den Kopplungsfaktor β und folglich auch die nicht direkt messbaren Lagen der „unperturbierten Niveaus", (1000) und (0200), zu berechnen. Für solche Berechnungen sind aber einfache visuelle Abschätzungen der Intensitäten, wie sowohl Rasetti als Bhagavantam gegeben haben, nicht hinreichend genau. Wir sind zur Zeit mit einer quantitativen Bestimmung des Intensitätsverhältnisses beschäftigt.

Während die Richtigkeit der Fermischen Deutung der beiden starken Linien als erwiesen betrachtet werden muss, ist das Verhältnis mit den von Dickinson, Dillon und Rasetti[1]) beobachteten zwei schwachen Raman-Linien anders.

Die Fermische Deutung der beiden schwachen Raman-Linien als

$$(0\,1\,0 \pm 1) \rightarrow \{k_1'(1\,1\,0 \pm 1) + k_1''(0\,3\,0 \pm 1)\}$$

und

$$(0\,1\,0 \pm 1) \rightarrow \{k_2'(1\,1\,0 \pm 1) + k_2''(0\,3\,0 \pm 1)\}$$

stimmt nicht mit den Messungen im ultraroten Absorptionsspektrum. Wenn nämlich diese Deutung richtig wäre, müsste man zwei Banden bei 2077 cm^{-1} und 1934 cm^{-1} erwarten entsprechend den Übergängen:

$$(0\,0\,0\,0) \rightarrow \{k_1'(1\,1\,0 \pm 1) + k_1''(0\,3\,0 \pm 1)\}$$

und

$$(0\,0\,0\,0) \rightarrow \{k_2'(1\,1\,0 \pm 1) + k_2''(0\,3\,0 \pm 1)\}.$$

Diese Banden müssten beide einen starken Q-Zweig haben und würden deshalb nicht die bei den meisten anderen CO_2-Banden beobachtete Bjerrumsche Doppelbandenstruktur haben. Schaefer und Philipps[2]) haben zwar in dieser Gegend zwei Absorptionsmaxima gefunden, 2060 cm^{-1} und 2040 cm^{-1}, die als eine Bjerrumsche Doppelbande aufgefasst worden sind. Die Übereinstimmung mit den oben gegebenen Frequenzen ist aber nicht genügend gut um die Fermische Deutung zu stützen. Nun haben wir im Raman-Spektrum von CO_2 ausser den von Dickinson, Dillon und Rasetti gefundenen schwachen Linien noch mehrere solche gefunden. Es ist deshalb nicht zwingend, die 1265 cm^{-1} und 1408 cm^{-1} Frequenzen mit den von Fermi angenommenen Übergängen zu identifizieren.

---

[1]) R. G. Dickinson, R. T. Dillon und F. Rasetti. loc. cit. [2]) Cl. Schaefer und B. Philipps, Z. Physik **36**, 641. 1926.

MECKEs Deutung der 1265 cm^{-1}-Linie als $(010\pm1) \rightarrow (110\pm1)$ stimmt nicht, indem dieser Übergang — mittels der von MECKE selbst angegebenen Wellenzahlen berechnet — bei etwa 1380 cm^{-1} liegen sollte.

Bevor wir die Deutung der schwachen RAMAN-Linien etwas näher behandeln, ohne doch in dieser Arbeit die Analyse in Einzelheiten diskutieren zu wollen, werden wir erst kurz das ultrarote Absorptionsspektrum und dessen Beziehung zum RAMAN-Spektrum betrachten.

SLEATOR[1]) hat vor kurzem das Absorptionsspektrum des Kohlendioxyds im langwelligen Gebiet (15 μ) neu untersucht und dabei vier Maxima registrieren können:

617·3 cm^{-1}, 647·7 cm^{-1}, 668·9 cm^{-1} und 717·9 cm^{-1}.

Da die Absorption in dieser Gegend ohne Zweifel zur Transversalschwingung gehört, sind die Maxima sicher als die Q-Zweige von vier verschiedenen Banden zu deuten. Deutet man das stärkste von diesen Maxima, 668·9 cm^{-1}, als die Grundfrequenz, $(0000) \rightarrow (010\pm1)$, lassen sich die beiden schwächeren Maxima 717·9 und 617·3 cm^{-1} zwanglos als die zu erwartenden Übergänge vom (010 ± 1)-Niveau zu den beiden Niveaus $K_1'(1000)+K_1''(0200)$ und $K_2'(1000)+K_2''(0200)$ erklären. Berechnet man nämlich die zu diesen Übergängen gehörigen Frequenzen, bekommt man 1388·9—668·9 = 720·0 cm^{-1} und 1285·8—668·9 = 616·9 cm^{-1} in guter Übereinstimmung mit den von SLEATOR gefundenen Werten. Die vierte Bande, 647·7 cm^{-1}, entspricht wahrscheinlich dem Übergang $(010\pm1) \rightarrow (020\pm2)$, der auch in der Absorption vorhanden sein muss. Ist diese letzte Deutung richtig, berechnet man $(020\pm2) = 1317$ cm^{-1}. Dies stimmt damit, dass wir im RAMAN-Effekt eine schwache Linie bei 1319 cm^{-1} entsprechend dem Übergang $(0000) \rightarrow (020\pm2)$ gefunden haben. Diese ist sehr schwach zu erwarten, weil sie ein „Oberton" ist, ebenso wie wir den entsprechenden Übergang beim N_2O mit sehr geringer Intensität beobachtet haben.

Weiter werden wir annehmen, dass die von SCHAEFER und PHILIPPS[2]) beobachtete Doppelbande bei 4·9 μ nicht wie gewöhnlich angenommen eine BJERRUMsche Doppelbande ist, sondern die Q-Zweige von zwei verschiedenen Banden darstellt, und zwar die zu den Übergängen

$$(0\,0\,0\,0) \rightarrow (0\,3\,0\pm1) = 2040 \text{ cm}^{-1}$$

und

$$(0\,0\,0\,0) \rightarrow (1\,1\,0\pm1) = 2060 \text{ cm}^{-1}$$

[1]) W. W. SLEATOR, Physic. Rev. **38**, 147. 1931. [2]) CL. SCHAEFER und B. PHILIPPS, loc. cit.

gehörigen $\perp$-Banden. Diese beiden Banden müssen in der Absorption vorhanden und eben in dieser Gegend zu finden sein. Ob diese Erklärung stichhaltig ist, lässt sich nicht mit Sicherheit entscheiden. Es wäre deshalb von grossem Interesse, das ultrarote Spektrum in dieser Region nochmals genau zu untersuchen.

Die oben gegebene Deutung ist durchaus mit dem beobachteten RAMAN-Spektrum vereinbar. In diesem müssen nämlich die folgenden Übergänge vorhanden sein:

$$\text{a) } (010\pm1) \rightarrow (110\pm1),$$
$$\text{b) } (010\pm1) \rightarrow (030\pm1)$$
und
$$\text{c) } (010\pm1) \rightarrow (030\pm3).$$

Diese RAMAN-Linien müssen alle sehr schwach sein, weil nur etwa 8% der CO_2-Molekeln sich bei der Versuchstemperatur im Anfangsniveau (010 ± 1) befinden werden. Die obige Erklärung würde folgende RAMAN-Frequenzen verlangen:

a) 1391 cm^{-1}. Diese Linie wird so nahe an der sehr starken 1389-Frequenz liegen, dass sie von dieser schwer zu unterscheiden sein wird.

b) 1371 cm^{-1}. Wir haben eine schwache RAMAN-Linie bei 1370 cm^{-1} gemessen. Diese ist möglicherweise mit diesem Übergang zu identifizieren.

c) Diese Linie lässt sich dagegen nicht aus den ultraroten Messungen berechnen; sie wird wahrscheinlich einen Wert haben, der grösser als 1371 cm^{-1} ist.

Andere als die oben erwähnten RAMAN-Übergänge werden voraussichtlich ausserordentlich schwach und deshalb kaum beobachtbar sein.

Ausser den zwei starken RAMAN-Linien haben wir, wie früher erwähnt, mehrere ganz schwache Linien gefunden. Diese liegen alle in der nahen Umgebung von den zwei starken Frequenzen. Das ganze RAMAN-Spektrum des Kohlendioxyds ist daher weit komplizierter als die Beobachtungen von DICKINSON, DILLON und RASETTI vermuten lassen. Einige von diesen neuen Linien sind sicher mit den oben erwähnten schwachen Übergängen zu identifizieren, andere dagegen müssen ohne Zweifel als Intensitätsmaxima von Rotationszweigen gedeutet werden. Zu diesen letzteren gehören eben die von DICKINSON, DILLON und RASETTI beobachteten schwachen Trabanten. Es zeigt sich nämlich, dass die zwei starken Linien, die als unaufgelöste

Q-Zweige angesehen werden müssen, beide von zwei — symmetrisch gruppierten — schwachen Trabanten begleitet sind. Werden diese als Intensitätsmaxima der PP- und RR-Zweige gedeutet, berechnet man aus ihrem mittleren Abstand von den starken Linien, 20·4 cm^{-1}, folgendes Trägheitsmoment für die betreffenden schwingungsangeregten Zustände:

$$I = 88 \cdot 10^{-40}\,\text{g} \cdot \text{cm}^2.$$

Aus der Rotationsstruktur auf beiden Seiten der RAYLEIGH-Linie haben HOUSTON und LEWIS[1]) das Trägheitsmoment

$$I_0 = 70{\cdot}2 \cdot 10^{-40}\,\text{g} \cdot \text{cm}^2$$

für den Grundzustand berechnet. Auf unseren Platten ist diese Rotationsstruktur nicht aufgelöst, weil wir einen Druck von 20 bis 30 Atm. verwendet haben. Dies stimmt mit dem Befund von HOUSTON und LEWIS und mit den Berechnungen von BHAGAVANTAM[2]), die zeigen, dass die Struktur bei einem Druck grösser als etwa 7 Atm. verwischt wird. Bei kurzer Exposition lassen unsere Aufnahmen dagegen deutliche Intensitätsmaxima in den Abständen von etwa 25 cm^{-1} erkennen. Daraus berechnet man das Trägheitsmoment für den Grundzustand zu

$$I_0 = 74 \cdot 10^{-40}\,\text{g} \cdot \text{cm}^2$$

in guter Übereinstimmung mit dem von HOUSTON und LEWIS gefundenen Wert.

Wir möchten hier einschieben, dass die Tatsache, die sowohl HOUSTON und LEWIS im RAMAN-Effekt, als MARTIN und BARKER[3]) im ultraroten Absorptionsspektrum gefunden haben, nämlich, dass jedes zweite Rotationsniveau fehlt, eine schöne Bestätigung der Annahme einer linearen Gestalt der CO_2-Molekel ist. DENNISON[4]) hat nämlich gezeigt, dass die Wellenfunktion des geradlinigen CO_2-Moleküls für $l=0$ in bezug auf eine Vertauschung der beiden Sauerstoffkerne symmetrisch für jeden geraden Wert der Rotationsquantenzahl J und antisymmetrisch für jeden ungeraden Wert von J ist. Da man weiter annehmen muss, dass die tatsächlich existierenden Zustände des Moleküls alle zu derselben Symmetrieklasse gehören (dass also sämtliche entweder symmetrisch oder antisymmetrisch sind), folgt, dass jedes zweite Rotationsniveau ausfallen muss.

Wir kehren jetzt zum ultraroten Spektrum zurück. Wenn man annimmt, dass die schwache Bande bei 787 cm^{-1} dem Übergang $(0\,2\,0 \pm 2) \to (0\,3\,0 \pm 3)$ ($\perp$-Bande mit starkem Q-Zweig) entspricht, berechnet man den Wert 2104 cm^{-1} für das $(0\,3\,0 \pm 3)$-Niveau. Alle

---

[1]) W. V. HOUSTON u. C. M. LEWIS, Pr. Nat. Acad. **17**, 229. 1931. [2]) S. BHAGAVANTAM, Indian J. Phys. **6**, 319. 1931. [3]) P. E. MARTIN und E. F. BARKER, Physic. Rev. **37**, 1710. 1931. [4]) D. M. DENNISON, Rev. mod. Phys. **3**, 332. 1931.

beobachtete Banden mit Wellenzahlen < 3800 cm^{-1} lassen sich dann mittels des in Fig. 1 gegebenen Energiediagramms deuten.

Die im Diagramm gegebene Analyse ist in arithmetischer Übereinstimmung mit der von MECKE vorgeschlagenen, doch erwähnt er die von SLEATOR beobachteten schwachen Banden nicht. Nur die sehr schwache Bande bei 3051 cm^{-1} bereitet eine Schwierigkeit. Die einzige Möglichkeit, diese zu erklären, scheint die folgende zu sein:

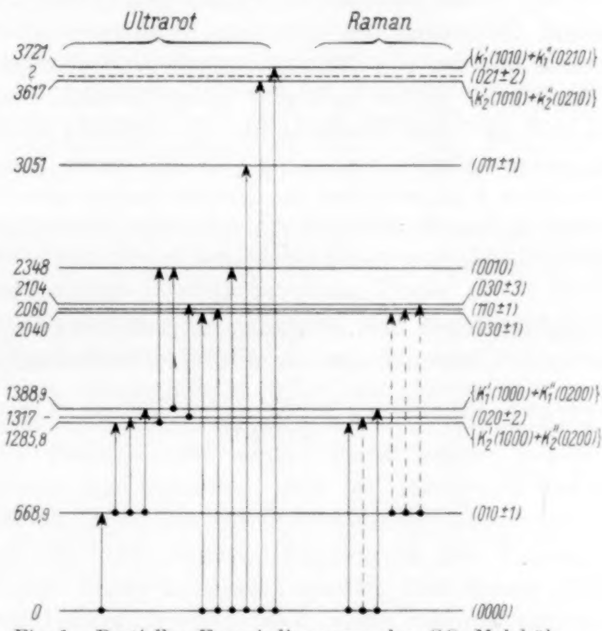


Fig. 1. Partielles Energiediagramm des CO_2-Moleküls.

(0000) → (011±1), obgleich dieser Übergang — wie auch MECKE hervorhebt — nach den Auswahlregeln von DENNISON verboten sein sollte.

Rechts im Diagramm sind die zu erwartenden RAMAN-Übergänge angegeben. Die sehr schwachen RAMAN-Übergänge, deren Existenz nur teilweise experimentell gesichert ist, sind mit unterbrochenen Pfeilen angedeutet. Ebenso ist das Niveau (021±2), dessen Lage aus dem Absorptionsspektrum nicht berechenbar ist, mit einer unterbrochenen Linie bezeichnet.

Es ist eine ausserordentlich interessante Erscheinung, dass — falls das hier vorgeschlagene Energiediagramm des CO_2-Moleküls

richtig ist — die zufällige Entartung, die sozusagen die Zustände (1000) und (0200) zusammenschmelzt, offenbar bei den Zuständen (1010) und (0210) wieder auftritt, und zwar mit genau derselben Aufspaltung zwischen den beiden resultierenden Niveaus, während dagegen keine Entartung zwischen den Niveaus (110 ± 1) und (030 ± 1) vorhanden zu sein scheint.

Die Banden des Kohlendioxyds, deren Wellenzahlen grösser als 3800 cm^{-1} sind, lassen sich noch nicht eindeutig erklären. Man muss hier genauere Messungen des ultraroten Spektrums abwarten und sich bis dahin mit der von Mecke angegebenen summarischen Einordnung begnügen. Es ist doch sehr wahrscheinlich, dass man die Bande bei 6826 cm^{-1} dem Übergang (0000) → (0030) zuordnen muss.

Über unsere teilweise noch nicht abgeschlossenen Messungen der neuen schwachen Raman-Linien des Kohlendioxyds sowie der Intensitäten und Polarisationszustände der beiden starken Linien wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Wir möchten Herrn Prof. E. Biilmann und Herrn Prof. N. Bohr für ihr förderndes Interesse unseren herzlichen Dank aussprechen.

Kopenhagen, Universitetets kemiske Labor., Institut for teoretick Fysik.
Juli 1932.

Über den Verlauf der Reaktion zwischen Stickoxydul und Wasserstoff am Platinkontakt.

Von

H. Cassel und E. Glückauf.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 7. 32.)

Die Katalyse der Reaktion $N_2O + H_2 = H_2O + N_2$ wird am Platin bei niedrigen Drucken (10^{-3} mm *Hg*) und Überschuss von Wasserstoff mit dem Pirani-Manometer untersucht. In dem beobachteten Temperaturbereich von 600° bis 1400° abs. erfährt die Reaktionsgeschwindigkeit bei etwa 775° eine sprunghafte Abnahme. Dieses Verhalten wird durch die Bildung einer irreversiblen Sauerstoffhaut gedeutet.

Untersuchungen über den Einfluss von Sauerstoff auf die Elektronenemission von glühendem Platin[1]) hatten zu dem Schluss geführt, dass bei heterogenen Gasreaktionen am Platin, deren Geschwindigkeiten vom Sauerstoffdruck abhängen, mit der Bildung einer irreversiblen Oxydhaut zu rechnen ist, auf der sich dann die Katalyse abspielt. Diese Sauerstoffhaut bildet sich bereits bei so niedrigen Drucken, dass beim Zerfall von reinem Stickoxydul niemals das erste Stadium der Reaktion auf reinem Platin erfasst werden konnte. Dagegen durfte man erwarten, dass bei Gegenwart überschüssigen Wasserstoffs die Oxydation der Oberfläche vermeidbar ist. Die dann stattfindende Reaktion zwischen Stickoxydul und Wasserstoff sollte durch das reine Platin katalysiert werden, über dessen Wirksamkeit aus früheren Untersuchungen noch nicht viel zu entnehmen ist. Hinshelwood[2]) hatte diese Reaktion nämlich nur bei ziemlich hohen Drucken (100 mm *Hg*) und bei Temperaturen bis 600° abs. studiert, wo er einen der Austauschreaktion $H_2 + N_2O = H_2O + N_2$ entsprechenden Verlauf findet. Dieser Sachverhalt sollte sich aber ändern, wenn man in ein Temperaturgebiet kommt, in dem der Stickoxydulzerfall am Platin bereits stark beschleunigt ist.

Deshalb wird in der vorliegenden Arbeit die Reaktion zwischen Stickoxydul und Wasserstoff am Platin in einem weiteren Temperaturbereich, von 600° bis 1450° abs., und bei niedrigen Totaldrucken ($2 \cdot 10^{-2}$ mm *Hg*) untersucht.

[1]) H. Cassel und E. Glückauf, Z. physikal. Ch. (B) **18**, 347. 1932. [2]) C. N. Hinshelwood, Pr. Roy. Soc. (A) **106**, 292. 1924.

Versuchsanordnung.

Die vollständig hochvakuumdichte Apparatur war in der üblichen Anordnung aufgebaut. Vor dem Reaktionsraum befand sich eine gekühlte Hg-Falle. Das N_2O wurde aus einem Vorratsgefäss in die Apparatur eingelassen, und diese bei flüssiger Luft-Temperatur der Falle zur vollständigen Beseitigung von Fremdgasen nochmals evakuiert.

An der Apparatur waren weder gefettete Hähne noch Schliffe vorhanden. Es wurden lediglich Quecksilberventile benutzt.

Zur Bestimmung der Temperatur diente das Widerstandsverhältnis des Platindrahtes ($w_t : w_0$), wobei die Kühlwirkung an den Enden eliminiert wurde.

Die im Landolt-Börnstein für Temperaturen bis 500° C wiedergegebene Tabelle wird aufs genaueste dargestellt durch die Formel:

$$w_t : w_0 = 1 + 0{,}003977 \cdot t - 5{,}8 \cdot 10^{-7} \cdot t^2.$$

Diese Funktion wurde auch für die höheren Temperaturen bis etwa 1000° C benutzt. Eine Kontrolle mit dem Holborn-Kurlbaumschen Pyrometer zeigte bei geringerer Messgenauigkeit keinen Widerspruch gegenüber der Extrapolation obiger Formel.

Als Katalysator wurde chemisch reines Platin von Heraeus, Hanau, benutzt. Die Drahtlänge betrug 300 mm, der Durchmesser 0·08 mm.

Die Druckmessungen wurden teils mit dem MacLeod-Manometer, teils mit einem Pirani-Manometer ausgeführt. Dieses selbst angefertigte Instrument bestand aus einem Platindraht, der in einem durch Eis gekühlten Glasrohr ausgespannt war und durch einen konstanten elektrischen Strom auf einer Temperatur von etwa 150° C gehalten wurde. Die Widerstandsänderung des Drahtes wurde in der Wheatstoneschen Brücke gemessen.

Mit dem Pirani-Manometer misst man die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches. Da Stickstoff und Stickoxydul fast die gleiche Wärmeleitfähigkeit besitzen, wirkt also im vorliegenden Falle nur die Änderung des Wasserstoffdruckes. Diese Änderung ist aber nur solange der Änderung des N_2O-Druckes gleichzusetzen, als Nebenprodukte nur in ganz untergeordneten Mengen auftreten. Bleibt z. B. Sauerstoff übrig, so werden für jedes entstandene Molekül zwei Wasserstoffmoleküle zu wenig verbraucht. Es liess sich aber durch folgendes Experiment zeigen, dass während der Reaktion keine wesentlichen Mengen Sauerstoff im Gasraum verbleiben. Die Reaktion wurde durch Ausschalten des Glühdrahtes unterbrochen und das Stickoxydul mit flüssiger Luft ausgefroren. Nach dem Wiedereinschalten des Glühdrahtes wurde die Druckänderung im Reaktionsgefäss verfolgt. Bei hohen Temperaturen (1250° abs.) war eine Druckabnahme festzustellen, die einem Sauerstoffpartialdruck von etwa 5% des jeweiligen Stickoxyduldruckes entsprach. Bei tiefen Temperaturen (unter 770° abs.) war dagegen auf diese Weise nichts festzustellen. Die Berücksichtigung des durch das Auftreten von Sauerstoff im Gasraum bedingten geringfügigen Messfehlers konnte daher ohne Nachteil für die Auswertung der Messergebnisse ausser acht gelassen werden.

Das Pirani-Manometer wurde mit dem MacLeod geeicht. Hierbei ergab sich Proportionalität zwischen den Druckänderungen und den Galvanometerausschlägen der Messbrücke.

In praxi wurde dann der Anfangs- und End-N_2O-Druck mit dem MacLeod und ausserdem der gesamte Skalenausschlag des Galvanometers gemessen. Die dazwischen liegenden Drucke wurden linear interpoliert.

Diese Methode bietet gegenüber der Messung mit dem MacLeod allein vor allem den Vorteil der kürzeren Ableseintervalle. Ferner werden bei der Messung dem Reaktionsgemisch keine Gasmengen entzogen, was bei schnell verlaufenden Reaktionen von grosser Wichtigkeit ist. Wie man aus dem Zeit-Druck-Diagramm (Fig. 1) ersieht, lässt sich auf diese Weise die Streuung der Messpunkte vollständig vermeiden.

Die Ablesegenauigkeit mit dem PIRANI-Manometer bei einem N_2O-Druckintervall von etwa 10 bis $5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg in Gegenwart der zehnfachen Menge Wasserstoff (!) betrug auf diese Weise etwa 0·05 %, und hätte bei vollständiger Erschütterungsfreiheit des Galvanometers leicht auf 0·01 % gesteigert werden können. Temperaturschwankungen des Gasraumes und Änderungen der Kühltemperatur der Hg-Falle verursachten grössere Ausschläge. Alle diese Fehlerquellen mussten erst festgestellt und unschädlich gemacht werden, so dass die schliesslich erreichte Messgenauigkeit auf 0·2 % zu veranschlagen ist.

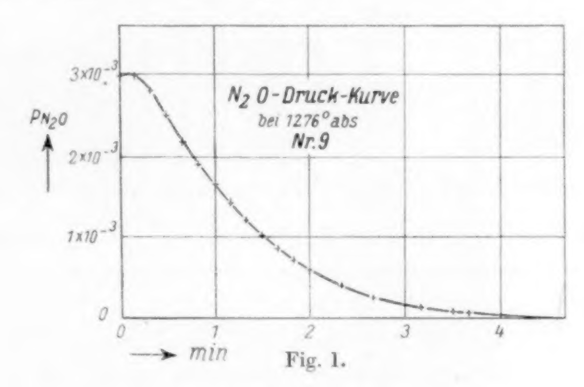


Fig. 1.

Messungen.

In den nachstehenden Tabellen sind folgende Daten enthalten.

A. Die absolute Temperatur.

B. Der Wasserstoffdruck bei Beginn der Reaktion.

C. Die zur Wiedergabe der Versuchsergebnisse benutzte Reaktionsformel unter Einsetzung der Konstanten.

D. Die aus den gemessenen Skalenteilen umgerechneten jeweiligen Drucke des Stickoxyduls.

E. Die gemessenen Zeitwerte in Minuten und Sekunden.

F. Die für den jeweiligen N_2O-Druck mittels der angegebenen Gleichung berechneten Zeiten[1]).

[1]) Die stellenweise hervorragende Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Werten könnte den Gedanken nahelegen, dass es sich bei den Mess-

G. Die aus den Messwerten berechnete relative Reaktionsgeschwindigkeit $\left(\mathrm{RRG} = \frac{\varDelta \ln P_{N_2O}}{\min}\right)$.

H. Die aus den abgeleiteten Formeln berechnete relative Reaktionsgeschwindigkeit.

Tabelle 1. A. Reaktionstemperatur 761° abs. B. Wasserstoffanfangsdruck $210 \cdot 10^{-4}$ mm *Hg*. C. Reaktionsformel: $\frac{-dP_{N_2O}}{dt} = 0{\cdot}0380 \cdot P_{N_2O}$.

F (Zeit ber.) min	sec	*E* Zeit (gem.) min	sec	*D* P_{N_2O} (gem.) in 10^{-4} mm	*F* Zeit (ber.) min	sec	*E* Zeit (gem.) min	sec	*D* P_{N_2O} (gem.) in 10^{-4} mm
0	00	0	00	72·60	2	45	2	40	65·40
0	19	0	20	71·73	3	15	3	10	64·17
0	40	0	40	70·77	3	25	3	20	63·73
1	07	1	00	69·60	3	45	3	40	63·00
1	25	1	20	68·77	3	58	4	00	62·42
1	46	1	40	67·87	4	24	4	25	61·43
2	04	2	00	67·10	5	01	5	00	60·00
2	24	2	20	66·27					

Tabelle 2. A. Reaktionstemperatur 770° abs. B. Wasserstoffanfangsdruck $208 \cdot 10^{-4}$ mm *Hg*. C. Reaktionsformel: $\frac{-dP_{N_2O}}{dt} = 0{\cdot}0941 \cdot P_{N_2O}$.

F Zeit (ber.) min	sec	*E* Zeit (gem.) min	sec	*D* P_{N_2O} (gem.) in 10^{-4} mm	*G* $\frac{-\varDelta \ln P_{N_2O}}{\min}$
0	00	0	00	87·88	0·085
0	09	0	10	86·64	0·099
0	20	0	20	85·24	0·097
0	30	0	30	83·88	0·092
0	40	0	40	82·60	0·097
0	51	0	50	81·28	0·094
1	01	1	00	80·00	0·094
1	20	1	20	77·52	0·094
1	41	1	40	75·12	0·092
2	01	2	00	72·84	0·092
2	21	2	20	70·64	0·092
2	41	2	40	68·52	0·090
3	00	3	00	66·52	0·088
3	19	3	20	64·60	0·090
3	38	3	40	62·72	0·092
3	58	4	00	60·82	—

werten um Zahlen handelt, die einer Ausgleichskurve entnommen sind. Es muss deshalb ausdrücklich gesagt werden, dass die unter der Bezeichnung „gemessen“ angegebenen Werte keinerlei Korrekturen erfahren haben.

Tabelle 3.

A. Reaktionstemperatur 775° abs.

B. Wasserstoffanfangsdruck $208 \cdot 10^{-4}$ mm Hg.

C. Reaktionsformel: $\frac{-d P_{N_2O}}{dt} = 0{\cdot}146 \cdot P_{N_2O}$.

F t (ber.) min	sec	*E* t (gem.) min	sec	*D* P_{N_2O} (gem.) in 10^{-4} mm	*G* $\frac{-\Delta \ln P_{N_2O}}{\text{min}}$
Anheiz-		0	00·0	85·00	—
periode		0	10·0	85·33	—
		0	20·0	85·43	—
		0	30·0	85·52	—
		0	40·0	85·40	—
		0	50·0	84·43	—
1	00·0	1	00·0	83·00	0·141
1	09·7	1	10·0	81·07	0·145
1	19·6	1	20·0	79·13	0·150
1	30·0	1	30·0	77·17	0·147
1	40·0	1	40·0	75·33	0·141
1	49·5	1	50·0	73·60	0·145
1	59·6	2	00·0	71·83	0·150
2	20·0	2	20·0	68·33	0·150
2	40·5	2	40·0	65·00	0·150
3	01·1	3	00·0	61·83	—

Tabelle 4.

A. Reaktionstemperatur 953° abs.

B. Wasserstoffanfangsdruck $206 \cdot 10^{-4}$ mm Hg.

E Zeit (gem.) min	sec	*D* P_{N_2O} (gem.) in 10^{-4} mm	*G* $\frac{-\Delta \ln P_{N_2O}}{\text{min}}$	*E* Zeit (gem.) min	sec	*D* P_{N_2O} (gem.) in 10^{-4} mm	*G* $\frac{-\Delta \ln P_{N_2O}}{\text{min}}$
0	00	86·00	—	3	20	77·74	0·029
0	10	86·12	—	3	40	76·99	0·030
0	20	86·20	0·000	4	00	76·23	0·030
0	30	86·12	0·004	4	30	75·1	0·029
0	40	85·80	0·025	5	00	74·0	0·028
0	50	85·40	0·033	5	30	73·0	0·027
1	00	84·85	0·039	6	00	72·0	0·028
1	10	84·29	0·040	6	30	71·0	0·028
1	20	83·74	0·040	7	00	70·0	0·029
1	30	83·18	0·040	7	30	69·0	0·030
1	40	82·62	0·040	8	00	67·9	0·030
1	50	82·07	0·038	8	30	66·9	0·030
2	00	81·59	0·038	9	00	65·9	0·030
2	40	79·53	0·035	9	30	64·9	0·031
3	00	78·61	0·034	10	00	63·9	0·031

Tabelle 5.

A. Reaktionstemperatur 1058° abs.

B. Wasserstoffanfangsdruck $210 \cdot 10^{-4}$ mm *Hg*.

E Zeit (gem.)		*D* P_{N_2O} (gem.)	*G* $-\frac{\Delta \ln P_{N_2O}}{\text{min}}$	*E* Zeit (gem.)		*D* P_{N_2O} (gem.)	*G* $-\frac{\Delta \ln P_{N_2O}}{\text{min}}$
min	sec	in 10^{-4} mm		min	sec	in 10^{-4} mm	
0	00	85·50	—	2	40	77·70	0·042
0	20	85·80	—	3	00	76·64	0·039
0	30	85·73	0·016	3	20	75·70	0·039
0	40	85·35	0·033	3	40	74·65	0·039
0	50	84·78	0·045	4	00	73·73	0·039
1	00	84·07	0·050	4	30	72·30	0·038
1	10	83·39	0·047	5	00	70·94	0·038
1	20	82·75	0·049	5	30	69·60	0·038
1	30	82·03	0·050	6	00	68·28	0·037
1	40	81·39	0·050	6	30	67·08	0·037
1	50	80·67	0·051	7	00	65·80	0·038
2	00	80·03	0·048	7	30	64·55	0·042
2	20	78·82	0·044	8	00	63·30	0·040

Tabelle 6.

A. Reaktionstemperatur 1145° abs.

B. Wasserstoffanfangsdruck $210 \cdot 10^{-4}$ mm *Hg*.

E Zeit (gem.)		*D* P_{N_2O} (gem.)	*G* $-\frac{\Delta \ln P_{N_2O}}{\text{min}}$	*E* Zeit (gem.)		*D* P_{N_2O} (gem.)	*G* $-\frac{\Delta \ln P_{N_2O}}{\text{min}}$
min	sec	in 10^{-4} mm		min	sec	in 10^{-4} mm	
0	00	70·50	—	3	20	62·48	0·047
0	10	70·76	—	3	40	61·50	0·045
0	20	71·21	—	4	00	60·65	0·044
0	30	71·40	—	4	30	59·35	0·043
0	50	71·47	0·014	5	00	58·06	0·043
1	00	71·17	0·045	5	30	56·84	0·043
1	10	70·57	0·054	6	00	55·62	0·044
1	20	69·90	0·062	6	30	54·41	0·044
1	30	69·12	0·068	7	00	53·22	0·045
1	40	68·34	0·061	7	30	52·03	0·045
1	50	67·73	0·061	8	00	50·67	0·045
2	00	66·96	0·060	8	30	49·75	0·046
2	20	65·68	0·055	9	00	48·60	0·045
2	40	64·53	0·051	9	30	47·55	0·045
3	00	63·48	0·049	10	00	46·50	0·045

Tabelle 7.

A. Reaktionstemperatur 1208° abs.

B. Wasserstoffanfangsdruck $210 \cdot 10^{-4}$ mm *Hg*.

E Zeit min	sec	*D* P_{N_2O} in 10^{-4} mm	*G* $\frac{-\varDelta \ln P_{N_2O}}{\text{min}}$	*E* Zeit min	sec	*D* P_{N_2O} in 10^{-4} mm	*G* $\frac{-\varDelta \ln P_{N_2O}}{\text{min}}$
0	00	30·0	0·116	4	20	19·0	0·126
0	40	28·3	0·118	4	40	18·25	0·134
1	00	27·2	0·099	5	00	17·5	0·140
1	20	26·4	0·094	5	30	16·3	0·146
1	40	25·5	0·098	6	00	15·1	0·157
2	00	24·7	0·101	6	30	14·0	0·163
2	20	23·9	0·104	7	00	12·9	0·171
2	40	23·1	0·108	7	30	11·8	0·186
3	00	22·2	0·113	8	00	10·8	0·199
3	20	21·5	0·116	9	00	8·8	0·212
3	40	20·6	0·118	10	00	7·1	0·212
4	00	19·9	0·121	11	00	5·8	—

Tabelle 8.

A. Reaktionstemperatur 1276° abs.

B. Wasserstoffanfangs druck $420 \cdot 10^{-4}$ mm *Hg*.

C. Reaktionsformel: $-\frac{d P_{N_2O}}{d t} = \frac{P_{N_2O}}{0{\cdot}667 + 242 \cdot P_{N_2O}}$.

F Zeit (ber.) min	sec	*E* Zeit (gem.) min	sec	*D* P_{N_2O} (gem.)	*G* $\frac{-\varDelta \ln P_{N_2O}}{\text{min}}$ (gem.)	*H* $\frac{-d \ln P_{N_2O}}{dt}$ (ber.)
—		0	0	30·0	—	—
—		0	10	30·2	0·07	—
—		0	20	29·4	0·25	—
(0	31·5)	0	30	27·8	0·46	(0·74)
0	39·6	0	40	25·1	0·74	0·78
0	50·1	0	50	21·8	0·85	0·83
1	0·1	1	0	16·9	0·90	0·88
1	10·1	1	10	16·2	0·99	0·94
1	21·0	1	20	13·6	1·01	0·99
1	30·4	1	30	11·6	1·04	1·05
1	49·5	1	50	6·2	1·13	1·15
2	20·2	2	20	4·4	1·24	1·28
2	39·2	2	40	2·9	1·33	1·34
3	0·0	3	0	1·8	1·40	1·37
3	29·4	3	30	0·9	1·38	1·43
3	58·2	4	0	0·45	—	1·46
∞		—	—	0·00	—	1·48

Tabelle 9. A. Reaktionstemperatur 1276° abs. B. Wasserstoffanfangsdruck $420 \cdot 10^{-4}$ mm Hg. C. Reaktionsformel: $-\frac{d P_{N_2O}}{dt} = \frac{P_{N_2O}}{0·667 + 290 \cdot P_{N_2O}}$.

F Zeit (ber.)		E Zeit (gem.)		D	G	H
min	sec	min	sec	P_{N_2O} (gem.)	$-\frac{\Delta \ln P_{N_2O}}{\text{min}}$ (gem.)	$-\frac{d \ln P_{N_2O}}{dt}$ (ber.)
—		0	0	30·0 · 10^{-4}	—	—
—		0	10	30·2 · 10^{-4}	0·23	—
—		0	20	28·3 · 10^{-4}	0·55	—
0	29	0	30	25·2 · 10^{-4}	0·76	0·72
0	40	0	40	21·9 · 10^{-4}	0·83	0·77
0	50·3	0	50	19·1 · 10^{-4}	0·83	0·82
1	0·6	1	0	16·6 · 10^{-4}	0·87	0·87
1	10·6	1	10	14·3 · 10^{-4}	0·92	0·92
1	20·6	1	20	12·2 · 10^{-4}	0·99	0·98
1	30·6	1	30	10·3 · 10^{-4}	1·04	1·04
1	40·8	1	40	8·6 · 10^{-4}	1·08	1·09
1	50·3	1	50	7·2 · 10^{-4}	1·06	1·14
1	59·5	2	0	6·0 · 10^{-4}	1·17	1·19
2	19·4	2	20	4·0 · 10^{-4}	1·24	1·28
2	38·4	2	40	2·6 · 10^{-4}	1·24	1·35
2	56·8	3	0	1·7 · 10^{-4}	1·40	1·40
3	29·5	3	30	0·8 · 10^{-4}	—	1·45
4	3·2	4	0	0·35 · 10^{-4}	—	1·48
∞		—	—	0·00 · 10^{-4}	—	1·50

Tabelle 10. A. Reaktionstemperatur 1276° abs. B. Wasserstoffanfangsdruck $820 \cdot 10^{-4}$ mm Hg. C. Reaktionsformel: $-\frac{d P_{N_2O}}{dt} = \frac{P_{N_2O}}{1·045 + 202 \cdot P_{N_2O}}$.

F Zeit (ber.)		E Zeit (gem.)		D	G	H
min	sec	min	sec	P_{N_2O} (gem.)	$-\frac{\Delta \ln P_{N_2O}}{\text{min}}$ (gem.)	$-\frac{d \ln P_{N_2O}}{dt}$ (ber.)
—		0	0	30·0	—	—
—		0	10	30·4	—	—
—		0	20	31·0	—	—
(0	43·5)	0	40	27·0	0·53	0·63
0	51·8	0	50	24·6	0·60	0·65
1	1·9	1	0	22·2	0·60	0·67
1	10·4	1	10	20·1	0·64	0·69
1	20·3	1	20	17·9	0·71	0·71
1	30·0	1	30	15·9	0·74	0·73
1	39·3	1	40	14·1	0·71	0·75
1	49·5	1	50	12·5	0·76	0·77
2	0·0	2	0	10·9	0·80	0·79
2	20·2	2	20	8·3	0·83	0·82
2	40·0	2	40	6·3	0·87	0·85
3	0·3	3	0	4·7	0·90	0·88
3	30·5	3	30	3·0	—	0·90
4	5·9	4	0	1·75	—	0·92
4	31·2	4	30	1·0	—	0·93
∞		—	—	0·00	—	0·96

Deutung der Versuche.

Allgemeine Betrachtungen.

Wir wollen die einfache und bewährte Annahme einführen, dass das N_2O-Molekül bei den vorliegenden Drucken und Temperaturen nur schwach adsorbiert wird. Dann ist die adsorbierte bzw. reagierende N_2O-Menge dem N_2O-Druck proportional.

Ferner ist sie auch proportional der dem N_2O zur Verfügung stehenden Fläche des Katalysators. Unter diesen Voraussetzungen dient zum Ausgangspunkt der kinetischen Betrachtungen am besten die relative Reaktionsgeschwindigkeit $\left(\mathrm{RRG} = \frac{d \ln p}{d t}\right)$.

Da der Wasserstoff im allgemeinen im 20fachen Überschuss der reagierenden N_2O-Menge zugesetzt war, können die geringen Änderungen des Wasserstoffdruckes während der Reaktion für die Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeit ausser acht gelassen werden.

Wenn man also gleich von der Reaktionsgeschwindigkeit ausgeht, so schaltet man die Änderungen des N_2O-Druckes aus und betrachtet lediglich die Veränderungen, die im Laufe der Reaktion an der Oberfläche vor sich gehen.

In diesem Sinne bedeutet ein zeitliches Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit immer eine Vergiftung der Katalysatoroberfläche durch entstehende Reaktionsprodukte.

Bei der Vergiftung des Kontakts kann der entstehende Wasserdampf keine Rolle spielen, weil sein Druck infolge der mit CO_2-Schnee gekühlten Falle, die immer etwas Wasser enthielt, während der ganzen Reaktion konstant blieb (etwa 10^{-4} mm Hg). Da der Stickstoff, wie aus den früheren Versuchen über den N_2O-Zerfall sowie aus den Messungen unterhalb 775° abs. hervorgeht, bei den vorliegenden Drucken keinen hemmenden Einfluss zeigt, kann eine Reaktionshemmung nur durch einen Stoff zustande kommen, der aus N_2O und H_2 in einer anderen als der untersuchten Bruttoreaktion entstehen kann.

Da bereits in früheren Untersuchungen festgestellt ist, dass der N_2O-Zerfall am Platin nur Sauerstoff und Stickstoff liefert, müssen wir annehmen, dass auch in Gegenwart von Wasserstoff nur der N_2O-Zerfall in Sauerstoff und Stickstoff als einzige Sekundärreaktion auftreten wird. Auf dieser Grundlage gelingt es, die Versuchsergebnisse befriedigend zu deuten.

Hierbei wird (im Anschluss an LANGMUIRs Deutung der Knallgaskatalyse[1])) angenommen, dass sowohl adsorbiertes Stickoxydul wie auch adsorbierter Sauerstoff nur mit auftreffendem Wasserstoff reagieren, während der adsorbierte Wasserstoff lediglich verdrängend wirkt.

Die Berechtigung dieser Annahme erweist der Vergleich der Messtabellen 8 und 9 einerseits mit 10 andererseits. Hier hat der erhöhte Wasserstoffdruck eine starke Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge, was nur durch Verdrängung des N_2O zu erklären ist.

Betrachten wir nun bei den vorangehenden Messreihen die Reaktionsgeschwindigkeit, so können wir drei verschiedene Typen des isothermen Reaktionsablaufs feststellen:

1. Bis herauf zu 775° abs. bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit (Tabelle 1 bis 3) konstant.

2. Von 775° bis 1208° abs. hat die Reaktionsgeschwindigkeit ein Minimum (Tabelle 4 bis 7).

3. Bei noch höheren Temperaturen zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit einen dauernden Anstieg bis zum Ende der Reaktion (Tabelle 8 bis 10).

Der Reaktionsverlauf unterhalb 775° abs.

Das Konstantbleiben der Reaktionsgeschwindigkeit bedeutet, wie bereits vorher gesagt, dass auf der Oberfläche des Katalysators keine wesentlichen Veränderungen vor sich gehen.

Unter diesem Gesichtspunkt, sowie mit Rücksicht darauf, dass Zusatz von Wasserstoff die Geschwindigkeit der Reaktion verringert, kann man für die Messungen unterhalb 775° abs. folgendes Reaktionsschema annehmen:

$$N_2O_{(\mathrm{gas})} \rightarrow N_2O_{(\mathrm{ads})}$$

$$N_2O_{\mathrm{ads}} + H_{2\,\mathrm{gas}} \rightarrow H_2O_{\mathrm{ads}} + N_{2\,\mathrm{gas}}$$

$$H_2O_{\mathrm{ads}} \rightarrow H_2O_{\mathrm{gas}} \rightarrow H_2O_{\mathrm{fest\ (Falle)}}$$

Dieses Bild findet seinen Ausdruck in der Formel:

$$-\frac{dP_{N_2O}}{dt} = \frac{1}{A} \cdot P_{N_2O} \quad (1)$$

oder

$$t = -A \cdot \ln P_{N_2O} + C. \quad (1a)$$

Alle Messungen bei Temperaturen unter 775° abs. lassen sich mit Hilfe dieser Gleichung vorzüglich wiedergeben (vgl. Tabelle 2 und 3).

---

[1]) I. LANGMUIR, Trans. Farad. Soc. **17**, 618. 1922.

Die Reaktion von Stickoxydul und Wasserstoff bei mittleren Temperaturen (von 800° bis 1200° abs.).

Steigern wir die Temperatur über 775° abs., so verkleinert sich die Geschwindigkeit der Reaktion sprunghaft und steigt mit wachsender Temperatur nur langsam wieder an (siehe Tabelle 11).

Tabelle 11.

T abs.	max. beob. RRG	*T* abs.	max. beob. RRG
620	0·00	953	0·037
698	0·011	1058	0·050
728	0·021	1145	0·067
761	0·038	1208	0·21
770	0·094	1276	1·5
775	0·147	1450	1·7
775	0·014		

Erst bei fast 1200° wird wieder dieselbe Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wie bei 775°. Diese Abnahme der katalytischen Wirkung deutet auf eine vollständige Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit. Als Ursache hierfür kommt die Bildung einer Oxydhaut in Frage, da die bei tieferer Temperatur allein stattfindende Reaktion

$$N_2O + H_2 = H_2O + N_2$$

bei höherer Temperatur vom Zerfall des Stickoxyduls begleitet wird. Denn es findet sich, wie bereits oben erwähnt wurde, bei etwa 1200° Sauerstoff in messbarer Menge unter den Reaktionsprodukten vor. Selbstverständlich tritt auch im Gebiet unterhalb 775° bereits der Zerfall des Stickoxyduls in Stickstoff und Sauerstoff ein, aber offenbar nur sehr langsam. Die Knallgasreaktion jedoch, die den entstehenden Sauerstoff wieder verbraucht, geht auch bei diesen Temperaturen am Platin noch ausserordentlich schnell vor sich. (Sogar bei Zimmertemperatur ist ihre Geschwindigkeit noch beträchtlich!) Infolgedessen ist der Druck des bei tiefen Temperaturen entstehenden Sauerstoffs ausserordentlich klein, so dass der Dissoziationsdruck des Oberflächenoxyds bei dieser Temperatur nicht erreicht wird. Solange dieser Zustand herrscht, ist das Oberflächenoxyd nicht stabil.

Wird aber die Temperatur soweit gesteigert, bis der Stickoxydulzerfall beträchtliche Geschwindigkeiten annimmt, und infolgedessen ein genügend hoher Sauerstoffpartialdruck vorhanden ist, so bildet sich sprunghaft eine neue Oberflächenphase.

Es scheint geboten, diese Sauerstoffschicht mit der früher durch Elektronenemission festgestellten, irreversiblen Oxydhaut zu identifizieren.

Die auf diesem neuen Katalysator ablaufende Reaktion unterliegt, wie der recht komplizierte Kurvenverlauf andeutet, weiteren Störungen (siehe Fig. 2).

Der Druck steigt zu Beginn der 1. Minute ein wenig an. Erst dann fällt er, d. h. die Reaktion setzt ein, und zwar steigt die Reak-

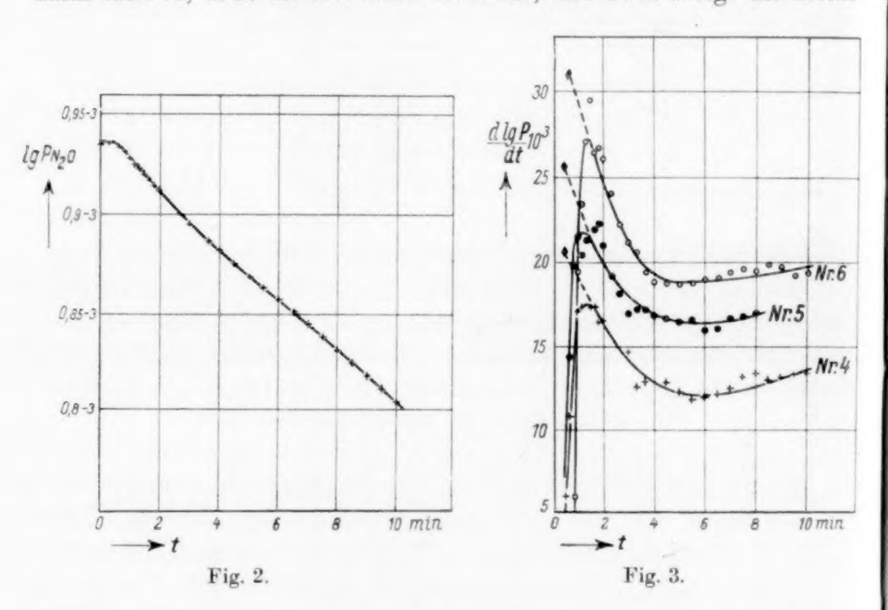


Fig. 2. Fig. 3.

tionsgeschwindigkeit stark an und erreicht ein Maximum am Ende der 2. Minute (vgl. Fig. 3).

Gegen Ende der 2. Minute beobachtet man ein starkes Abfallen der Reaktionsgeschwindigkeit, und zwar verkleinert sie sich um etwa 30% bis zur 6. Minute, um dann wieder langsam anzusteigen.

Das anfängliche Steigen des Druckes erklärt sich zwanglos durch die Erwärmung des Gasraums beim Einschalten des Glühdrahtes.

Die darauf folgende scheinbare Induktionsperiode entsteht dadurch, dass der Platindraht nur langsam seine eigentliche Reaktionstemperatur erreicht. Dieser Umstand zeigt sich auch dadurch an, dass der Glühdrahtwiderstand bis zur Erreichung des Maximums der Reaktionsgeschwindigkeit dauernd wächst und erst von diesem Zeit-

punkt ab konstant bleibt. Erst von hier ab gibt also die Kurve den isothermen Reaktionsverlauf wieder.

Das Charakteristische des weiteren Kurvenverlaufs ist das Auftreten eines Minimums der Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Erscheinung ist nur zu verstehen, wenn die dem Stickoxydul zur Verfügung stehende freie Fläche des Katalysators zuerst kleiner und dann wieder grösser wird.

Für diese zweite Vergiftung kommt nur in einer zweiten Lage adsorbierter Sauerstoff in Betracht, wie es auch für die Reaktionshemmung beim Zerfall des reinen N_2O anzunehmen ist. Der Ausbildung dieser Schicht wirkt ihre Reaktion mit dem Wasserstoff entgegen. Sie wächst, solange die Erzeugung von Sauerstoff schneller stattfindet als sein Verbrauch. Im Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit müssen beide Vorgänge mit gleicher Geschwindigkeit verlaufen. Der Wiederanstieg der Reaktionsgeschwindigkeit kommt dadurch zustande, dass wegen des sinkenden N_2O-Druckes die Nachlieferung des Sauerstoffs abnimmt, was ein Kleinerwerden der Sauerstoffkonzentration im Gasraum und auf der Platinoberfläche zur Folge hat.

Die Reaktion zwischen Stickoxydul und Wasserstoff bei höheren Temperaturen (über 1250° abs.).

Beobachtet man den Reaktionsverlauf bei höheren Temperaturen (z. B. bei 1208° abs.), so tritt das Minimum der RRG bereits nach kürzerer Reaktionsdauer auf, wird immer flacher (siehe Fig. 4 und

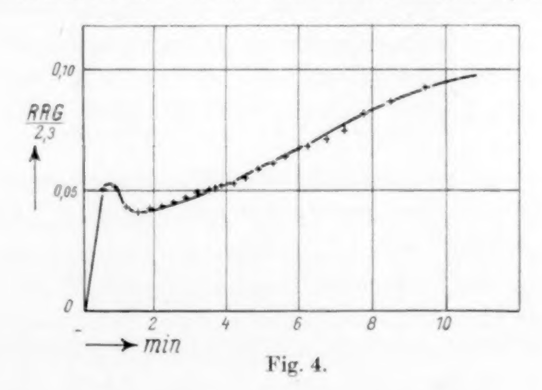


Fig. 4.

Tabelle 7) und verschwindet schliesslich oberhalb 1250° abs. ganz (siehe Fig. 5 und Tabellen 8 bis 10), so dass die relative Reaktionsgeschwindigkeit dann einen dauernden Anstieg zeigt.

Diese Erscheinung lässt sich folgendermassen verstehen:

Unter der Annahme, dass bei höheren Temperaturen der N_2O-Zerfall schneller geht als die Reaktion des N_2O mit dem Wasserstoff, findet man eine steigende Kurve der Reaktionsgeschwindigkeit, da dann infolge des grossen Sauerstoffumsatzes die maximale Sauerstoffbedeckung bzw. das Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit bereits in Bruchteilen von Sekunden erreicht sein muss. Man beobachtet dann also nur die Abnahme der Sauerstoffbedeckung infolge des Nachlassens der Sauerstoffnachlieferung.

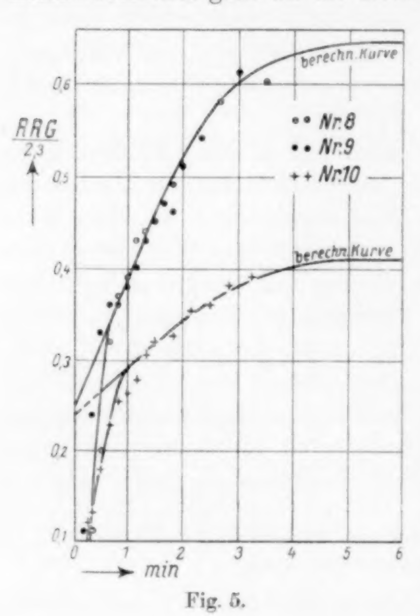


Fig. 5.

Die Kurven im Übergangsgebiet lassen sich nur durch komplizierte Differentialgleichungen darstellen. Dagegen erlauben die Kurven ohne Minimum bei den höheren Temperaturen eine einfache rechnerische Wiedergabe, weil der Sauerstoff dann mit der Oberfläche im Gleichgewicht stehend angenommen werden kann.

Auf Grund dieser Überlegungen kommen wir zu folgenden Gleichungen[1]):

1. Die reagierende N_2O-Menge ist:

$$-\frac{dP_{N_2O}}{dt} = a_1 \cdot P_{N_2O} \cdot \Theta + a_2 \cdot P_{N_2O} \cdot \Theta_O - b_1 \cdot \Theta_{N_2O}. \quad (2)$$

2. Die Zahl der pro Zeiteinheit reagierenden Wasserstoffmengen ist gleich den zerfallenden N_2O-Mengen. Der Wasserstoff reagiert praktisch fast nur noch mit dem adsorbierten Sauerstoff:

$$-\frac{dP_{N_2O}}{dt} = -\frac{dP_{H_2}}{dt} = c_3 \cdot \Theta_O \cdot P_{H_2}. \quad (3)$$

3. Sauerstoffbilanz der Oberfläche: adsorbiert plus entstanden gleich reduziert plus desorbiert:

$$a_3 \cdot P_{O_2} \cdot \Theta^2 + c_1 \cdot \Theta_{N_2O} = c_3 \cdot \Theta_O \cdot P_{H_2} + b_3 \cdot \Theta_0^2. \quad (4)$$

---

[1]) a, b, c sind Konstanten. Θ_O, Θ_H, Θ_{N_2O} sind Prozente der von den adsorbierten Stoffen bedeckten Oberfläche. Θ ist der Prozentsatz der unbedeckten Fläche der irreversiblen Oxydhaut.

4. Sauerstoffgleichgewicht:

$$a_3 \cdot P_{O_2} \cdot \Theta^2 = b_3 \cdot \Theta_0^2. \quad (5)$$

5. Wasserstoffgleichgewicht:

$$a_2 \cdot \sqrt{P_{H_2}} \cdot \Theta = b_2 \cdot \Theta_H. \quad (6)$$

6. Verdrängungsgesetz:

$$\Theta + \Theta_O + \Theta_H = 1. \quad (7)$$

Aus diesen sechs Gleichungen erhält man durch Eliminierung der unbekannten Grössen bei Konstantsetzung des Wasserstoffdruckes unter Zusammenziehung aller Konstanten die Formel:

$$-\frac{dt}{dP_{N_2O}} = \frac{A}{P_{N_2O}} + B. \quad (8)$$

Durch Integration ergibt sich hieraus:

$$t = C - A \cdot \ln P_{N_2O} - B \cdot P_{N_2O}. \quad (8\,a)$$

Wie man aus Tabelle 10, 11 und 12 ersieht, lassen sich die gemessenen Werte mit Hilfe dieser Formel sehr gut wiedergeben.

Die gute Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Werte spricht für die Berechtigung der bei der Ableitung gemachten Annahmen. Das bedeutet also, dass bei hohen Temperaturen die Bruttoreaktion in der Hauptsache aus folgenden Teilreaktionen besteht:

$$N_2O_{gas} \rightarrow N_2O_{ads}$$

$$N_2O_{ads} \rightarrow N_{2\,gas} + O_{ads}$$

$$O_{ads} + H_{2\,gas} \rightarrow H_2O_{ads} \rightarrow H_2O_{gas} \rightarrow H_2O_{fest\ (Falle)}$$

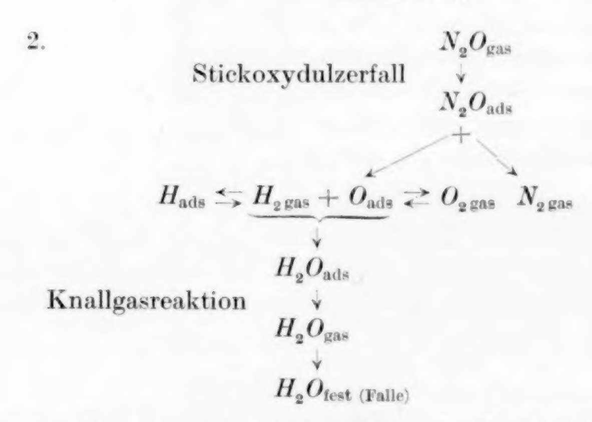
Die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion ist hierbei der N_2O-Zerfall. Diese Anschauung erhält auch noch dadurch eine Stütze, dass bei hohen Temperaturen die Stossausbeute der obigen Reaktion nahezu ebenso gross ist wie die des N_2O-Zerfalls am Platin ohne Wasserstoffbeteiligung, nämlich ungefähr 0·5 %[1]).

Zusammenfassung.

Die heterogene Reaktion $N_2O + H_2 \rightarrow H_2O + N_2$ wurde im Temperaturgebiet von 600° bis 1450° abs. bei Drucken von 10^{-3} mm Hg mit Hilfe des Piranimanometers untersucht. Als Ergebnis können wir den Mechanismus dieser Reaktion am Platinkontakt mit grosser Wahrscheinlichkeit als sichergestellt ansehen. Die Reaktion kann auf zwei verschiedene Arten vor sich gehen, die durch nachfolgende Reaktionsschemata veranschaulicht werden sollen:

---

1) Vgl. H. CASSEL u. E. GLÜCKAUF, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 427. 1930. Tabelle 5.



Bei tiefen Temperaturen bis herauf zu 775° abs. findet nur die Reaktion 1 statt. Bei Temperaturen über 775° abs. tritt auch 2 mit in Erscheinung und bestreitet oberhalb 1250° abs. den überwiegenden Teil des Umsatzes.

Die Temperaturabhängigkeit der relativen Reaktionsgeschwindigkeit zeigt eine auffallende Anomalie. Bei einer vom Wasserstoffdruck abhängigen Temperatur von etwa 775° abs. tritt eine sprunghafte Abnahme ein, die mit einer gleichzeitigen Änderung des Reaktionsablaufs verknüpft ist. Es ist anzunehmen, dass der infolge schnelleren Stickoxydulzerfalls entstehende (bei höheren Temperaturen auch beobachtete) Sauerstoff den Dissoziationsdruck des irreversiblen Oberflächenoxyds überschreitet. Auf der dann gebildeten Oxydhaut spielen sich die katalysierten, überdies durch adsorbierten Sauerstoff gehemmten Reaktionen mit stark verminderter Geschwindigkeit ab.

Berlin, Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule.
25. Juli 1932.

Das Wachstum von Metallkristallen im Metalldampf. II.

Von

M. Straumanis.

(Mit 21 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 7. 32.)

Zur Prüfung der Theorie des homöopolaren Kristallwachstums wurden Sublimationsversuche des Zinks unter verschiedenem Druck (Wasserstoffatmosphäre) und Temperatur durchgeführt. Zugleich konnte die Frage, ob ausser der hexagonalen noch eine dimorphe reguläre Form des Zinks existiert, entschieden werden.

Einleitung.

Im Zusammenhang mit der neusten Entwicklung der Kristallwachstumstheorie (siehe die theoretischen Überlegungen von Kossel[1]) und von Stranski[2])) wurden speziell zur Prüfung des homöopolaren Kristallwachstums Versuche über das Wachstum von *Zn*- und *Cd*-Kristallen in ihrem Dampf unternommen[3]). Dabei ergab es sich, dass das Wachstum der gebildeten Keime in Richtung der digonalen Achse II. Stellung erfolgt, und die Keime sich infolgedessen zu grossen sechseckigen Kristallblättchen, begrenzt durch parallele Basisflächen, ausbilden. Die Blättchen sind dabei schichtartig übereinander gelagert und seitlich hauptsächlich durch Pyramidenflächen I. Stellung in verschiedener Neigung gegen die (0001) begrenzt.

Bei der Durchsicht der älteren Literatur fällt es aber auf, dass bei der Sublimation des Zinks nicht nur die schichtartigen, eben erwähnten Kristallplättchen sich bilden sollen[4]), sondern auch Kriställchen von angeblich regulärer Form[5]). So berichtet Nicklès[5]) über Zinkkristalle regulärer Formen, ohne jedoch die Winkel gemessen zu haben und nimmt deshalb an, dass das Zink dimorph

---

[1]) W. Kossel, Nachr. Götting. Ges. **1927**, 135. Die molekularen Vorgänge beim Kristallwachstum (Leipziger Vorträge **1928**, 1 bis 46). Naturw. **18**, 901. 1930.
[2]) I. N. Stranski, Z. physikal. Ch. **136**, 259. 1928. Z. Elektrochem. **36**, 25. 1929. Z. physikal. Ch. (B) **17**, 127. 1932. I. N. Stranski und R. Kaischew, Z. Krist. **78**, 373. 1931. I. N. Stranski und L. Krastanow, Z. Krist. **83**, 155. 1932.
[3]) M. Straumanis, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 318. 1931. [4]) G. Kahlbaum, K. Roth und P. Siedler, Z. anorg. Ch. **29**, 177. 1902. [5]) Zitat aus Gmelin, Systemnummer 32, Zink, S. 15. Nicklès, Ann. Chim. (3) **22**, 37. 1848.

ist. Nach ROSE[1]) liegt hier jedoch eine Täuschung vor, entstanden durch die polyedrische Anhäufung von Kristallen nach verschiedenen Richtungen. Auch RETGERS sagt[2]), dass es sehr fraglich sei, ob ausser der gewöhnlichen hexagonalen noch eine reguläre Modifikation existiert. RINNE[3]) tritt dagegen für mehrere Kristallformen ein. In neuerer Zeit wird die ältere Auffassung wieder durch LASTSCHENKO[4]) vertreten, indem er sogar die Umwandlungstemperatur der hexagonalen Form, welche bei niedriger Temperatur stabiler ist, zwischen 340° und 350° feststellt.

Diese Auszüge zeigen deutlich, dass das Zink ausser in Form sechseckiger Plättchen noch in einer anderen Form, die äusserlich der regulären ähnlich ist, vorkommt.

Die theoretischen Überlegungen von STRANSKI[5]), die fast zur selben Zeit mit der Arbeit des Verfassers über das Wachstum von Metallkristallen[6]) erschienen, fordern ebenfalls, dass es Gleichgewichtsformen bei Metallkristallen hexagonaler dichtester Kugelpackung geben muss, bei denen gleichzeitig die Flächen (0001), (10$\bar{1}$0), (11$\bar{2}$0), (10$\bar{1}$1) und (01$\bar{1}$2) vorkommen. Das Aussehen solcher Kristalle muss sich aber erheblich von den früher erhaltenen[6]), die doch ausser der Basisfläche nur Prismen- und Pyramidenflächen in I. Stellung aufweisen, unterscheiden. Vielmehr müsste ihr Aussehen den schon früher festgestellten, aber nicht vermessenen *Zn*-Kriställchen von angeblich regulärer Form, ähnlicher sein.

Es wurde deshalb unternommen, Zinkkristalle von eben beschriebenem Aussehen herzustellen. Zugleich würden sich die Überlegungen von STRANSKI und die Frage über den Dimorphismus des Zinks prüfen lassen.

Arbeitsweise.

Um die Möglichkeit zu besitzen, unter verschiedenen Umständen arbeiten zu können, wurde die früher benutzte experimentelle Anordnung[7]) in einigen Punkten vervollständigt (Fig. 1). Es konnten somit Versuche im Sublimationsgefäss *b* im Hochvakuum und bei wechselndem Gasdruck (gearbeitet wurde in einer Wasserstoffatmo-

[1]) ROSE, Pogg. Ann. **83**, 322. 1851. [2]) RETGERS, Z. physikal. Ch. **14**, 1. 1894. [3]) RINNE, N. Jb. Min. **1**, 14. 1894. [4]) P. N. LASTSCHENKO, J. Russ. Ges. [chem.] **45**, 552. 1913. Vgl. auch COHEN und HELDERMANN, Z. physikal. Ch. **87**, 426. 1914. [5]) I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW, Z. Krist. **78**, 382. 1931. I. N. STRANSKI und L. KRASTANOW, Z. Krist. **83**, 155. 1932. [6]) M. STRAUMANIS, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 322. 1931. [7]) M. STRAUMANIS, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 317. 1931.

sphäre), beides bei den verschiedensten Temperaturen, durchgeführt werden (Einzelheiten in der früheren Arbeit). Das innere Sublimationsrohr c mit dem Thermoelement reichte bis zum verdampfenden Metall und schloss das äussere Rohr b durch einen mit Picein abgedichteten Schliff ab. Meistens wurde so gearbeitet, dass sich das Sublimationsgefäss in ständiger Verbindung mit den Pumpen und dem MacLeod befand, wodurch der Gasdruck sich zu jeder Zeit bestimmen liess. Die Regulierung der Temperatur erfolgte ganz befriedigend in den

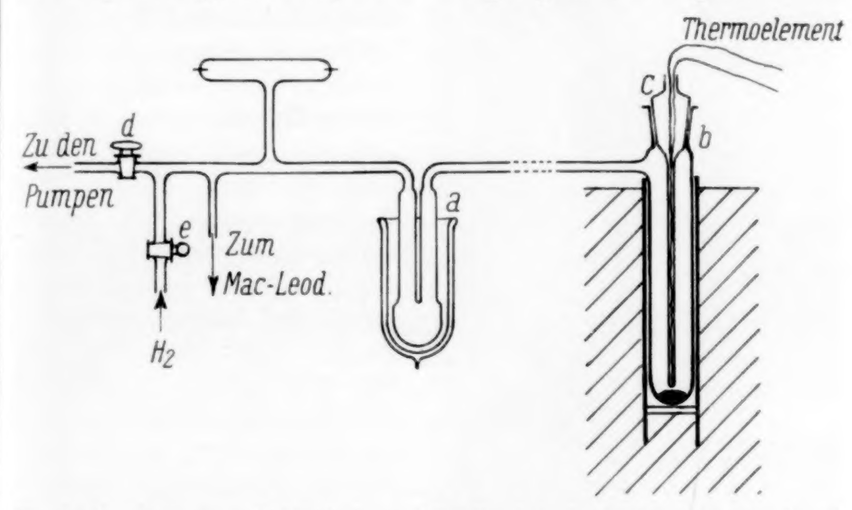


Fig. 1. Anordnung zum Sublimieren von Metallen bei verschiedenem Gasdruck und Temperatur. $a = Hg$-Ausfriergefäss. $b =$ Sublimationsgefäss mit innerem Sublimationsrohr c, Thermoelement enthaltend (Abmessungen siehe frühere Arbeit, loc. cit.).

Grenzen bis 3° mit Hilfe von Eisenwiderstandslampen[1]). Nach eingestellter Temperatur und Druck wurden während des Versuchs die Hähne d und e geschlossen.

In den früheren Versuchen erfolgte das Wachstum der Zinkkristalle in Täfelchen[2]) (mit der hexagonalen Achse senkrecht zum Glas), die die Oberfläche des inneren Sublimationsrohres ganz bedeckten. Werden aber bestimmte Verhältnisse eingehalten, so bilden sich an den Wänden des inneren und äusseren Rohres nicht Täfelchen,

[1]) C. Kröger, Chem. Fabrik **4**, 365. 1931. Dem Assistenten des Physikalischen Instituts, Herrn R. Krastin, und der Staatlichen Elektrotechnischen Fabrik in Riga danke ich bestens für die Herstellung dieser Lampen. [2]) M. Straumanis, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 325. 1931.

sondern winzige Kriställchen (Fig. 3), deren Form erst goniometrisch untersucht werden musste. Diese Untersuchung wurde wieder mit dem schon früher beschriebenen drehbaren Objekttisch[1]) unter einem Mikroskop, mit Vertikalilluminator versehen, durchgeführt. Inzwischen wurde das Mikroskop, das nunmehr auch als Reflexionsmikrogoniometer mit Erfolg für viele kristallographische Arbeiten benutzt werden kann, noch in Hinsicht der Bequemlichkeit und Genauigkeit der Ablesung vervollkommnet. Das geschah hauptsächlich durch Anbringung des neuen REICHERTschen Stereoaufsatzes mit physikalischer Strahlenteilung. Während die Winkelmessungen mit Okular allein sehr schwierig (die Bilder und Handlungen erscheinen verkehrt) und äusserst ermüdend für die Augen sind, lässt sich mit dem Aufsatz älterer Konstruktion (C. REICHERT) zwar unvergleichlich bequemer arbeiten (Bilder seitenrichtig), die Ablesungen sind jedoch nicht so genau. Der neue Aufsatz[2]) arbeitet aber in jeder Beziehung sehr befriedigend, wenn er auch etwas lichtschwächer ist.

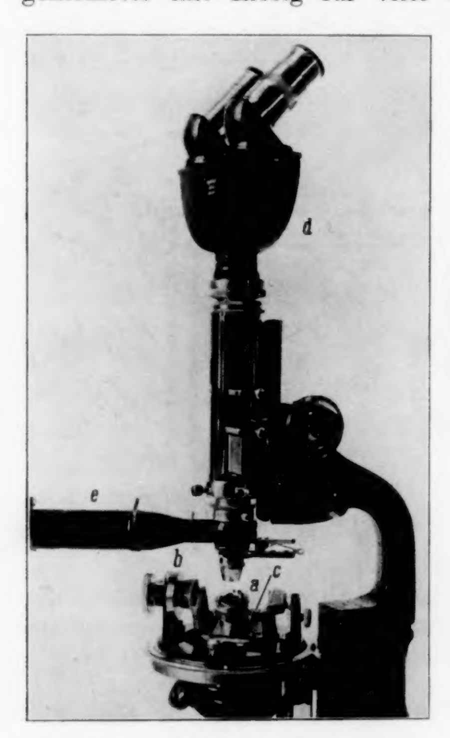


Fig. 2. Das Mikroskop-Goniometer.
a = KLEINsche Halbkugel mit Nadel. *b* = Ablesungsteilkreis des drehbaren Objekttisches. *c* = Schlittenunterlagen, senkrecht zueinander gleitend. *d* = Stereoaufsatz mit physikalischer Strahlenteilung. *e* = Opakilluminator. Die Beleuchtung des Kristalls kann nicht nur von oben, sondern auch von einer anderen Stelle erfolgen. Diese Einrichtung steht aber in bezug auf Genauigkeit und Bequemlichkeit der mit dem Vertikalilluminator nach. Mikroskop von C. Reichert.

Die Kriställchen wurden möglichst ohne Deformation[3])

[1]) M. STRAUMANIS, Z. techn. Physik **12**, 576. 1931. Der Objekttisch wird von der Firma R. Fuess in Berlin-Steglitz hergestellt. [2]) Für die Zusendung des Aufsatzes danke ich den C. Reichert-Werken, Wien, verbindlichst. [3]) Die Kriställchen deformieren sich äusserst leicht, indem sie nach der Basisfläche gleiten. Näheres hierzu M. STRAUMANIS, Z. Krist. **83**, 29. 1932.

vom Glas des inneren Sublimationsrohres *c*, nachdem es aus dem Gefäss *b* herausgenommen worden war, abgelöst und an die Nadel der KLEINschen Halbkugel *a* (Fig. 2) befestigt. Dann erfolgte unter gleichzeitiger räumlicher Zentrierung die Einstellung der zu vermessenden Zone senkrecht zum einfallenden Strahl. Die Winkel der reflektierenden Flächen des Kriställchens wurden am Teilkreis *b* abgelesen. Bei gut ausgebildeten Flächen konnten bei einer grösseren Zahl von Ablesungen (10) eine Genauigkeit bis von 0·1° erreicht werden.

Fig. 3. Sublimation des *Zn* an einem Glasrohr. Einfach. Temperatur des verdampfenden Zinks 310°. Druck 10^{-4} mm *Hg*. Dauer des Versuchs 45 Std.

Versuchsergebnisse.

Je nach Grösse des Wasserstoffdruckes im Sublimationsgefäss und der angewandten Temperatur, wurden die kälteren Stellen der Wände durchweg mit einem kristallinen, orientierten Niederschlag, wie das auch in der früheren Arbeit beobachtet wurde[1]), bedeckt, oder es bildeten sich höchstens 1 mm grosse Kriställchen vereinzelt am Glas bzw. an den Kristallbruchstücken eines eingeführten *Zn*-Stabes aus. Fig. 3 zeigt das innere Sublimationsrohr, an dem unten die *Zn*-Kriställchen haften, höher aber, an Stellen niedrigerer Temperatur, durchweg mit grauem Kristallpulver bedeckt ist. Die vereinzelten Kriställchen haben nun ein ganz anderes Aussehen, wie die früher beobachteten breiten hexagonalen Tafeln: sie sind klein, besitzen schöne, spiegelnde Flächen und haben oft oktaederähnliches Aussehen. Beim ersten Anblick scheint es deshalb, dass man tatsächlich mit einer regulären Form des Zinks zu tun hat (Fig. 4).

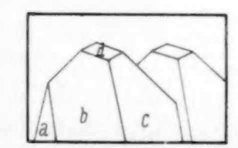


Fig. 4. Oktaederähnliche Formen von Zinkkristallen.

Aus der Tabelle 1, in der die Versuche angeführt sind, ist zu sehen, unter welchen Umständen die früher beobachteten schichtartigen Kristalle (mit I bezeichnet) und wann die jetzt festgestellten oktaederähnlichen (mit II bezeichnet) sich bilden.

1) Z. physikal. Ch. (B) **13**, 319, Fig. 2. 1931.

Tabelle 1. Bildung von *Zn*-Kriställchen durch Sublimation unter folgenden Umständen: $p = H_2$-Druck im Rohr in Millimeter *Hg*; t = Temperatur des verdampfenden Zinks in Celsiusgrad.

Versuch	p in mm *Hg*	t° C	Kristalle I oder II	Kristallpulver
21	$< 10^{-5}$	310	II	viel
20	10^{-4}	310	II	„
14	10^{-4}	< 420	II	—
16	$< 5 \cdot 10^{-5}$	< 420	II	—
1	10^{-4}	410	II	wenig
2	10^{-4}	350	II	viel
7	2·3	475	II und I	„
8	2·7	> 375	II und I	„
9	3·1	435	II und I	„
4	3·01	420	I	„
3	3·05	430	I	„
22	4·2	420	I (und II)	„
15	10·8	415	I	„
17	10·9	425	I	„
18	15·1	425	I	„
19	20·5	425	I	„

Die Tabelle zeigt mit genügender Deutlichkeit, dass die grossen, sechseckigen, schichtartig gebauten Kristalle (I) immer dann sublimieren, wenn der H_2-Druck im Versuchsgefäss grösser als etwa 4 mm ist. Das Wchstum, Aussehen und Begrenzung solcher Kristalle ist schon in der früher erwähnten Arbeit beschrieben worden. Es muss aber hinzugefügt werden, dass damals die Versuchsgefässe wohl bis zu einer Funkenstrecke von 1·5 cm evakuiert wurden, doch erfolgte dann das Abschmelzen, ohne das Metall über den Schmelzpunkt zu erhitzen. Es stellte sich deshalb nachträglich im Versuchsgefäss ein viel höherer Druck ein, so dass sich nur schichtartige Kristalle (I) bilden konnten.

Die kleinen oktaederähnlichen Kriställchen (II) entstehen aber, wenn der Wasserstoffdruck weniger als 4 mm beträgt. Sie bilden sich dabei am schönsten aus, wenn das verdampfende Zink unter dem Schmelzpunkt des Metalls gehalten wird, mithin bei geringer Verdampfungsgeschwindigkeit (Versuch Nr. 2, 20 und 21). Eigentlich sind die schichtartigen Kristalle (I) auch immer unter den glänzenden (II) vorhanden, und zwar an der Grenze beim Übergang zum Kristallpulver (Fig. 3). Bei höherem Druck wird die Zone der schichtartigen Kristalle immer breiter (Tabelle 1, Versuch Nr. 8, 9 und 22), bis die oktaederähnlichen vollständig verschwinden.

Um die Begrenzungsflächen der Kriställchen zu bestimmen, wurden von mehreren Versuchen etwa 35 goniometrisch untersucht.

Das erste Resultat war, dass diese Kriställchen nicht regulär, sondern hexagonal sind. Die Flächen der Kristalle der Fig. 4 lassen sich deshalb folgendermassen indizieren: $a = (0001)$, $b = (10\bar{1}1)$, $c = (10\bar{1}\bar{1})$ und $d = (11\bar{2}0)$. In vielen Fällen stimmten die gefundenen Winkel bis zu 0·1° (Fehlergrenze der Methode) mit den berechneten überein. Da ein Teil der untersuchten Kriställchen oberhalb der Umwandlungstemperatur (nach Lastschenko 340° bis 350°) gewachsen war und trotzdem nur hexagonale Kristalle gefunden wurden, so ist es klar, dass eine dimorphe (reguläre) Form des Zinks wenigstens in den Wachstumsversuchen nicht vorkommt und die früheren Feststellungen auf einer Täuschung beruhen (Winkel wurden durch Nicklès nicht gemessen, S. 63)[1]).

Weiter konnte festgestellt werden, dass alle untersuchten Kriställchen von einer ganz minimalen Zahl von Flächen begrenzt sind, nämlich 4[2]). Es kommen vor: die Basisfläche (0001), die Prismen- und Pyramidenflächen I. Stellung $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$ und die Prismenfläche II. Stellung $(11\bar{2}0)$. In ganz vereinzelten Fällen treten auch noch andere Reflexe auf, doch konnte man hier nicht sagen, ob man es mit einer kristallographischen Fläche zu tun hat oder nicht. Auch vor Deformationen beim Abnehmen der Kristalle war man nicht immer sicher.

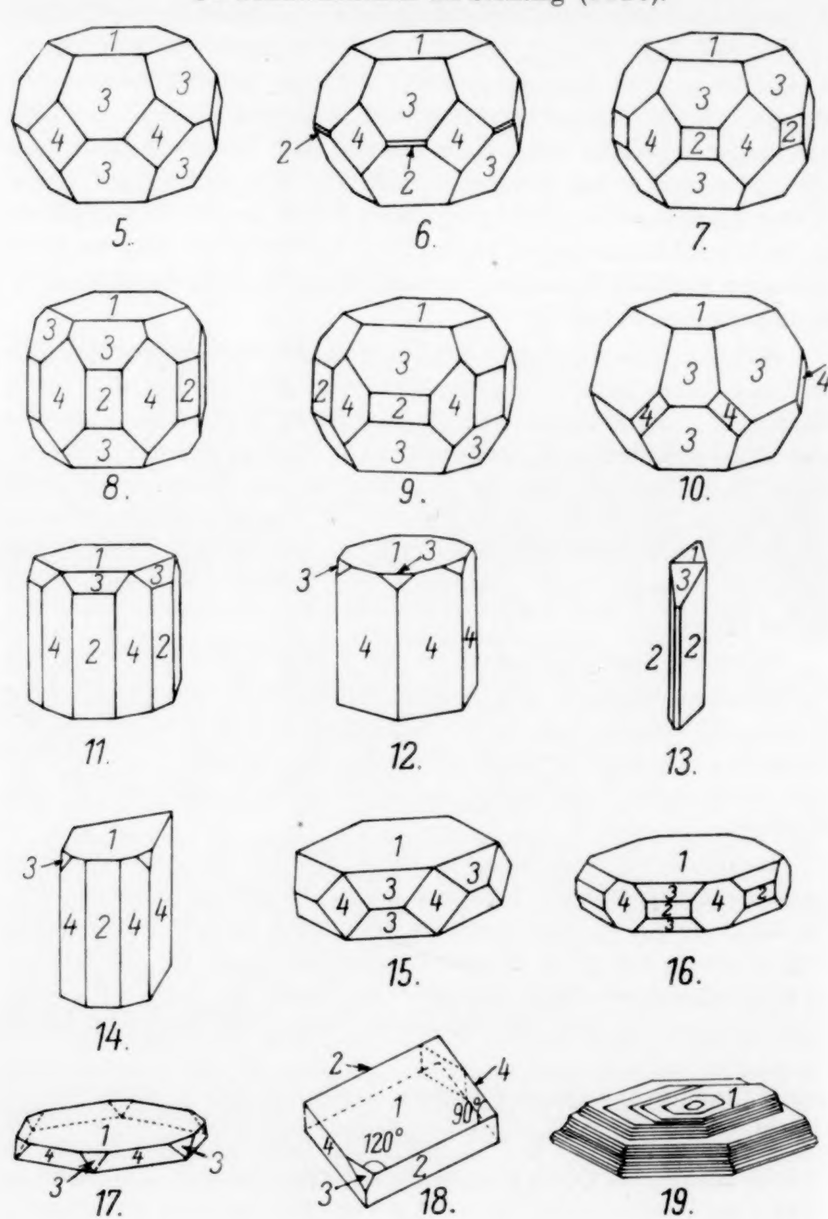
Die ganze Mannigfaltigkeit der durch Sublimation gebildeten *Zn*-Kriställchen lässt sich durch Kombination der erwähnten vier Flächenformen miteinander und in verschiedenster Ausdehnung zueinander darstellen. In der Tabelle 2 (Fig. 5 bis 19) sind die beobachteten und vermessenen Kriställchen, auf die Idealform zurückgeführt, gezeichnet.

In Wirklichkeit wachsen nur einige Flächen der Kriställchen so regelmässig aus, wie die Tabelle 2 zeigt. Diejenigen Flächen aber, die näher dem Glas liegen, werden mehr oder weniger verkümmert. Leider war es unmöglich, des starken Glanzes wegen, die Kriställchen zu photographieren. Statt dessen ist in Fig. 20 der Mantel der Zone [0001] wiedergegeben. Die Aufnahmen liessen sich herstellen, indem

---

[1]) Hierzu noch: Landolt-Börnstein, S. 330 I, 5. Aufl. C. Benedicks und R. Arpi, Z. anorg. Ch. **88**, 237. 1914. Peirce, Anderson und van Dyck, J. Frankl. Inst. **200**, 349. 1925. [2]) Wird ein Zinkkristall durch Salzsäure abgebaut, so erscheint ebenfalls nur eine kleine Zahl von Ätzflächen (M. Straumanis, Z. Krist. **75**, 445. 1930).

Tabelle 2. Durch Sublimation gebildete *Zn*-Kriställchen. Idealform. Es sind immer: 1 = die Basisflächen (0001). 2 = Prismenflächen I. Stellung ($10\bar{1}0$). 3 = Pyramidenflächen I. Stellung ($10\bar{1}1$) und 4 = Prismenflächen II. Stellung ($11\bar{2}0$).



ein winziges Kriställchen (das nicht zu den besten gehörte), um die hexagonale Achse gedreht und die Flächen in der Reflexionsstellung photographiert wurden. Die Flächen folgten einander im Abstand von 30°.

Von den 12 Flächen sind 8 vorhanden, 4 fallen auf die Seite des Glases und sind nicht abgebildet.

Die Lage der gebildeten Kriställchen gegenüber dem verdampfenden Zink und dem Glas ist eine regellose im Gegensatz zu den Versuchen bei 4 bis 20 mm H_2-Druck, wo nämlich gefunden wurde, dass sich die hexagonale Achse des Kristallblättchens meistens senkrecht zum Glas einstellt und letzteres mit einer glänzenden, deutlich kristallinen Metallschicht bedeckt[1]). Einen solchen Überzug erhält man aber auch dann, wenn Zink im Hochvakuum schnell kondensiert wird (mit oder ohne Ausfrieren der Hg-Dämpfe), wie das



Fig. 20. Mantel der Zone [0001]. 120fach. Es folgen von links Prismenflächen II. und I. Stellung. Die äussersten Flächen haften am Glas und haben sich nicht ausgebildet.

z. B. in den Versuchen Nr. 14 und 16 (Tabelle 1) geschehen ist. Hier überzogen sich die Wände des äusseren und inneren Sublimationsrohres mit einer glänzenden zusammenhängenden Metallschicht, deren Dicke mit fallender Temperatur schnell abnimmt. Einzelne, miteinander verwachsene Kristalle liessen sich nur an Stellen schnellsten Wachstums, gleich unterhalb des Schmelzpunktes des Zinks, erkennen (Kristalle II). Die mikroskopische Untersuchung der geätzten Schichten im polarisierten auffallenden Licht[2]) zeigte jedoch, dass die Kristallite nicht orientiert sind.

In noch einer Hinsicht unterscheiden sich die Sublimationsversuche im Hochvakuum: es bildet sich kein Kristallpulver, wenn das verdampfende Zink bis zum Schmelzpunkt erhitzt wird. Obgleich das Metall in diesem Falle sehr schnell sublimierte (es verdampften

[1]) M. Straumanis, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 324. 1931, siehe Fig. 2 und 4.
[2]) M. Straumanis, Z. Krist. **75**, 434. 1930.

in 3 Stunden restlos 9 g Zink[1]), war im Sublimationsrohr kein Kristallpulver zu sehen. Das Pulver bildet sich dagegen, wenn Wasserstoff in grösseren Mengen (wahrscheinlich schon beim Druck höher als 1 mm) im Versuchsgefäss vorhanden ist. Man könnte deshalb so formulieren: unterhalb einer bestimmten Temperatur wird in gashaltigen Versuchsrohren das Wachstum der neugebildeten Keime stark gehemmt, so dass es zur Ausbildung von Kristallpulver kommt; im Hochvakuum fallen diese Hemmungen fort. Es liegt nahe anzunehmen, dass die Hemmung durch Adsorption der Gase bei niedrigeren Temperaturen an den wachstumsfähigen Stellen der Kriställchen zustande kommt[2]).

Wie das Wachstum der in der Tabelle 2 gezeichneten Kristalle aus den Keimen erfolgt, lässt sich leider nicht näher feststellen. Beim Unterbrechen der Versuche liegen die Kriställchen schon fertig da: keine angelegten neuen Schichten (vgl. dagegen Fig. 19, Tabelle 2), keine wachstumsfähigen Stellen sind zu finden. Nur eine leichte Streifung auf den Prismenflächen parallel der Basisfläche (Fig. 20) spricht dafür, dass der Wachstumsprozess höchstwahrscheinlich ganz ebenso erfolgt, wie schon früher beschrieben[3]). Oft genug stiess man aber auf sonderbare, mit dem Wachstum der Kristalle zusammenhängende Erscheinungen: die sublimierten Kriställchen hatten häufig ein angeschmolzenes Aussehen, obgleich die Verdampfung des Zinks unterhalb des Schmelzpunktes erfolgte. Fig. 21 zeigt schematisch einen solchen Kristall (siehe auch die dritte und vierte Fläche von rechts der Fig. 20). Die Kurven stellen die gebogene,



Fig. 21.
Ein im Wachstum sich befindender *Zn*-Kristall?

---

[1]) Das Metall kam, wegen der Verdampfungswärme, dabei gar nicht zum Schmelzen, obgleich in der nächsten Nähe der Stücke (Stangen 6 mm Durchmesser, *Zn* „Kahlbaum") eine Temperatur von 450°, also 30° über dem Schmelzpunkt, gemessen wurde. Die Verdampfungswärme des Zinks im Vakuum beträgt **366** cal/g (A. Wehnelt und Ch. Musceleanu, Verh. physikal. Ges. **14**, 1932. 1912).

[2]) Es bildet sich Kristallpulver aber auch dann, wenn beim H_2-Druck von $\sim 10^{-4}$ mm langsam (also bei niedriger Temperatur) sublimiert wird (vgl. Fig. 3). Da die Versuche unter ständigem Pumpen und Ausfrieren der *Hg*-Dämpfe nur 4 bis 5 Stunden dauerten, und dann von den Pumpen abgeschmolzen, längere Zeit fortgesetzt wurden, so ist es möglich, dass der Gasdruck mit der Zeit stieg (Gasabgabe durch das verdampfende, nicht geschmolzene Zink) und die Bildung des Kristallpulvers förderte.

[3]) M. Straumanis, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 324. 1931.

glänzende, wie angeschmolzen aussehende Oberfläche des Kristalls dar, aus der gleich Inseln die Kanten, Ecken und Anfänge der Basisfläche herausragen[1]). Die sich bildenden Flächen stehen dabei in richtigem Winkelverhältnis untereinander, so dass sie zweifellos alle einem Kristall angehören. Es hat somit den Anschein, dass sich an dieser quasi flüssigen Oberfläche die Zinkatome kondensieren, in ihr wandern, bis sie Stellen finden, wo sie sich ins Gitter endgültig einlagern können. Sind dann die Flächen abgeschlossen, so wächst der Kristall auch nicht mehr weiter. Tatsächlich erreichten solche Kriställchen (Tabelle 2, Fig. 5 bis 10 und 15 bis 18) nicht einmal den Durchmesser von 1 mm, obgleich die Versuche lange genug fortgesetzt wurden. Nur die prismatischen Formen (Fig. 11, 12, 13 und 14) wachsen zu längeren Kriställchen aus (einige Millimeter).

Schluss.

Durch die vorliegenden Versuche ist gezeigt worden, dass unter bestimmten Umständen sich Zinkkristalle bilden, die nur durch vier Flächenarten begrenzt sind. Diese Flächen, die etwa mit Konstanten zu vergleichen sind, verleihen dem Kristall sein charakteristisches Aussehen, das durch die verschiedene Ausdehnung der Flächen nicht mehr wesentlich geändert werden kann. Da jetzt I. N. Stranski[2]) durch theoretische Überlegungen zu dem fast gleichen Resultat gekommen ist, so haben wir einen der seltenen Fälle vor uns, wo es vom Gitter ausgehend gelungen ist, die Form des Kristalls vorauszusagen. Vorläufig aber decken sich die Versuche mit der Theorie noch nicht ganz: während Stranski für einen jeden *Zn*-Kristall, dessen Flächen unter sich und mit dem Dampf im Gleichgewicht stehen, das Vorhandensein von fünf Flächenformen (0001), $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$, $(11\bar{2}0$ und $(01\bar{1}2)$ fordert, konnte experimentell bis jetzt die Fläche $(01\bar{1}2)$ unter den 35 untersuchten Kriställchen auch nicht andeutungsweise festgestellt werden[3]), trotzdem manche der

[1]) Vizinalflächen lassen sich oft an der Grenze der gewölbten Stellen beobachten. [2]) I. N. Stranski und R. Kaischew, Z. Krist. **78**, 383. 1931. I. N. Stranski und L. Krastanow, Z. Krist. **83**, 155. 1932. [3]) Von Stranski ist die Gleichgewichtsform des homöopolaren Kristalls für den allgemeinen Fall der hexagonalen dichtesten Kugelpackung abgeleitet worden. Da nun das Zink eine Abweichung von der dichtesten Kugelpackung zeigt, so ist Hoffnung vorhanden, dass die theoretischen Folgerungen sich möglicherweise mit den experimentellen vollständig decken werden.

Anmerkung während der Korrektur: Herr Stranski war so freundlich und hat inzwischen die Gleichgewichtsform auch für den letzteren Fall abgeleitet,

Versuche äusserst langsam geleitet wurden (45 Stunden). Es muss deshalb angenommen werden, dass unter den vorliegenden Umständen, die Gleichgewichtsform der Zinkkriställchen sich schon mit vier Flächenformen (0001), $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$ und $(11\bar{2}0)$ erreichen liess. Von diesem Standpunkt aus betrachtet, würden die Kristalle 6, 7, 8 und 9 der Tabelle 2 Gleichgewichtsformen darstellen; sie kommen auch zusammen mit den flachen (Fig. 16) am häufigsten vor. Wenn aber eine der Prismenflächen direkt mit der Basis zusammenstösst, so kann sich solch ein Kristall nicht im Gleichgewicht befinden (z. B. Fig. 11, 14, 16 und 18), desgleichen, wenn eine fehlt; dabei ist häufig noch eine der Flächen $(10\bar{1}0)$ nur andeutungsweise vorhanden (Fig. 5, 10, 12, 13, 15 und 17). Diese Nichtgleichgewichtsformen kamen nur in einem Versuch vor, ohne dass der Verfasser feststellen konnte, wodurch sich dieser Versuch von den anderen unterschied.

Zuletzt gibt es Kristalle, wo eine der Flächen überhaupt fehlt $(11\bar{2}0)$ und eine andere sehr selten vorkommt $(10\bar{1}0)$: das sind diejenigen, die beim Wasserstoffdruck von 4 bis 20 mm wachsen (schichtartige Kristalle, Fig. 19, schon früher beschrieben). Es liegt nahe anzunehmen, dass das Gas hier den Wachstumsprozess beeinflusst.

Zusammenfassung.

Beim Wachstum von Zinkkristallen im Zinkdampf lassen sich zwei Fälle unterscheiden:

1. Wenn das Wachstum beim Wasserstoffdruck über $\sim$ 4 mm (Versuche bis 20 mm) und
2. bis $\sim$ 4 mm *Hg* erfolgt.

Im ersten Falle bilden sich die schon früher beschriebenen, verhältnismässig grossen sechseckigen Kriställchen.

Im zweiten Falle dagegen nur höchstens 1 mm grosse (die prismatischen Formen sind länger), von den Flächen (0001), $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$ und $(11\bar{2}0)$ begrenzt. Individuen mit mehr als vier Flächenformen kamen nicht vor, wohl aber solche mit weniger (Nichtgleichgewichtsformen).

Die Tracht der Kristalle fällt bis auf die Flächenform $(01\bar{1}2)$ mit den theoretischen Forderungen von Stranski zusammen (vgl. Anm. 3 S. 73).

---

und mir das Ergebnis brieflich mitgeteilt: Die Gleichgewichtsform lässt sich nicht vereinfachen. Man gelangt aber zu der hier beschriebenen Form, wenn man nur die erstnächsten Nachbarn in Betracht zieht.

Die Bildung schöner Kriställchen wird durchs langsame Wachsen (Verdampfung des Zinks bei niedrigeren Temperaturen, als dem Schmelzpunkt entspricht) gefördert.

Eine dimorphe, reguläre Form des Zinks, laut Beschreibung mancher Autoren, konnte auch bei Kristallen, die nahe dem Schmelzpunkt gewachsen waren, nicht festgestellt werden.

Die Kriställchen bilden sich an einzelnen Stellen des Glases, ohne eine bestimmte Orientierung der hexagonalen Achse einzuhalten.

Erfolgt das Verdampfen schnell im Hochvakuum, so bildet der Niederschlag eine zusammenhängende Schicht. Graues Kristallpulver an kälteren Stellen des Sublimationsrohres ist dabei nicht vorhanden; es fehlt aber niemals, wenn die Verdampfung langsam, oder bei Gasgehalt erfolgt.

Riga, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Lettländischen Universität.

Die Absorption substituierter Benzole. I.

Die Chlorreihe.

Von

H. Conrad-Billroth.

(Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 7. 32.)

Es werden die Ultraviolettabsorptionsspektren sämtlicher Chlorderivate des Benzols mitgeteilt und die sich ergebenden Gesetzmässigkeiten diskutiert.

Einleitung.

Die Ultraviolettabsorption von Benzol und seinen Monoderivaten wurde schon von V. Henri[1]) und seinen Schülern untersucht. Über Disubstituenten berichtet eine vor kurzem erschienene Arbeit von K. L. Wolf und W. Herold[2]), während höher substituierte Körper nur vereinzelt und zu Sonderzwecken beobachtet wurden. Es scheint aber aussichtsreich, zumindest eine Reihe von Körpern systematisch zu bearbeiten, bei denen nach und nach sämtliche Wasserstoffatome durch den gleichen Substituenten ersetzt sind; man kann hoffen, dass die dabei eintretende Beeinflussung des Kerns sich in den Spektren ausdrückt und dadurch Beziehungen auffinden lässt, die vielleicht Schlüsse auf den Bau des Moleküls ermöglichen. Die vorliegende Arbeit berichtet deshalb zunächst über die Spektren sämtlicher Chlorderivate des Benzols.

Nach den bisherigen Erfahrungen erschien es von vornherein unwahrscheinlich, dass sich die Absorptionskurven dieser Substanzen im Typus wesentlich unterscheiden würden, eine Vermutung, die sich im vollen Umfang bestätigt hat. Es treten nur Verschiebungen der Maxima und Änderungen der Intensität und Feinstruktur auf. Diese Gleichartigkeit des spektralen Typus ist für den ersten Überblick von gewissem Vorteil, denn die genannten Parameter lassen sich zahlenmässig erfassen und deshalb besser vergleichen als irgendeine, vielleicht viel grössere Verschiedenheit, die die Form der Kurve betrifft.

---

1) V. Henri, J. Physique Rad. **3**, 181. 1922. 2) K. L. Wolf und W. Herold, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 201. 1931.

Experimentelles.

Die benutzte Methode für die Aufnahme und Auswertung der Spektren wurde an anderer Stelle[1]) beschrieben. Es sei nur wiederholt, dass auch sehr schwache Banden am kontinuierlichen Grund des zur Belichtung verwendeten *Al*-Unterwasserfunkens auf der Platte deutlich sichtbar sind und der Frequenz nach bestimmt werden können, auch wenn sie bei der punktweisen Ausmessung im Photometer nicht erfasst werden können. Das verwendete Interpolationsverfahren gestattet eine besonders genaue Bestimmung der Maxima, auch der schmalen intensiven Banden. Der Spektrograph ist ein

Tabelle 1. Bandenmaxima[2]).

Benzol		38100	38450	39000	39250	39950	40100	—	41100	41800	—
		210	—	253	—	225	—	—	—	—	—
Monochlorbenz.		—	36850	37350	37750	—	38700	39300	39800	40800	—
		—	222	150	310	—	240	183	193	123	—
Dichlorbenzol	1, 2	—	36000	—	36950	—	38000	—	39000	—	42800
		—	391	—	440	—	269	—	156	—	400
	1, 3	—	35950	36600	36900	37400	37950	38900	39900	—	43000
		—	386	196	426	—	321	233	166	—	400
	1, 4	—	35500	36250	36600	36900	37300	37700	—	—	41900
		—	575	430	635	—	460	493	—	—	400
Trichlorbenzol	1, 2, 3	—	35600	—	36650	—	37600	—	—	—	41900
		—	100	—	183	—	110	—	—	—	400
	1, 3, 5	—	35600	36000	36700	—	37650	—	—	—	42500
		—	170	—	196	—	170	—	—	—	400
	1, 2, 4	—	34850	—	35900	—	36950	—	—	—	40800
		—	666	—	666	—	480	—	—	—	400
Tetrachlorbenz.	1, 2, 3, 4	—	33900	—	34300	—	35450	—	36600	—	39600
		—	270	—	305	—	363	—	236	—	400
	1, 2, 3, 5	—	34400	34800	35400	35900	36600	—	—	—	40100
		—	426	253	386	—	225	—	—	—	400
	1, 2, 4, 5	—	34000	34550	34950	—	35750	36300	37000	—	39600
		—	1630	820	1350	—	650	700	25	—	400
Pentachlorbenz.		—	33600	33800	34800	—	35800	36400	—	—	38300
		—	476	—	479	—	290	—	—	—	400
Hexachlorbenz.		—	33400	—	34500	—	—	—	—	—	41150
		—	205	—	243	—	—	—	—	—	400

[1]) H. Conrad-Billroth, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 122. 1931. [2]) Die obere Zahl bedeutet die Lage der Banden in cm^{-1}, die untere die molare Extinktion. In der letzten Kolonne ist die Lage der Endabsorption bei $\varepsilon = 400$ angegeben.

Hilger-E_2-Instrument. Bei der Auswertung der Photometerkurven wurde immer das subjektiv betrachtete Spektrum berücksichtigt, weil dadurch Störungen, wie z. B. Plattenfehler oder Linien im Untergrund, als solche erkannt und die Sicherheit der resultierenden Grössen in jeder Hinsicht verbessert werden konnte.

Die untersuchten Körper wurden im hiesigen Institut von A. Pongratz hergestellt oder gereinigt. Es ist das gleiche Material, welches zu Raman-Untersuchungen derselben Stoffe verwendet wurde. Die entsprechenden chemischen Angaben über Herstellung oder Herkunft der Substanzen findet man in dieser zitierten Arbeit[1]).

Als Lösungsmittel diente durchweg Hexan; die Konzentration war in allen Fällen $7 \cdot 10^{-4}$ mol. und die Schichtdicke wechselte zwischen 1, 2·5 und 5 cm, je nach der Extinktion.

Die Ergebnisse sind in den Kurven im Anhang und in Tabelle 1 festgehalten, die die Lage und Intensität der Bandenmaxima enthält. In beiden Fällen ist die Intensität als dekadische molare Extinktion (ε) und die Lage in Wellenzahlen $\frac{1}{\lambda}$ cm^{-1} angegeben.

Diskussion.

Eine Kurve, die in üblicher Weise die Extinktion in Abhängigkeit von der Frequenz darstellt, bedeutet den funktionellen Zusammenhang zwischen der Grösse (entsprechend der Frequenz) und der Anzahl (entsprechend ε) der absorbierten Lichtquanten. Der Ort der ganzen Bandengruppen auf der $\frac{1}{\lambda}$-Skala wird bedingt durch die Energiedifferenz zwischen angeregtem und nicht angeregtem Molekül, dem sogenannten „Elektronensprung", und die Abstände der Einzelbanden bedeuten Kernschwingungen des Moleküls. In der Grösse der Extinktion bei einer bestimmten Frequenz drückt sich, wie erwähnt, die Häufigkeit der Absorptionsvorgänge für das entsprechende Lichtquant aus, so dass man den früher genannten Grössen Verschiebung, Intensitätsänderung und Feinstruktur, eine plausible physikalische Bedeutung zuschreiben kann.

In Fig. 1 ist die Lage der Spektren dargestellt. Das Dreieck bedeutet die mittlere Einzelbande und der Strich die Stelle, an der die Endabsorption den Wert $\varepsilon = 400$ erreicht. Man kann aus der Figur folgende zwei Gesetzmässigkeiten ablesen:

[1]) A. Dadieu, A. Pongratz und K. W. F. Kohlrausch, Ber. Wien. Akad. Mitteilung XXIII im Druck.

1. Mit zunehmender Belastung durch Chloratome rückt das Spektrum immer mehr gegen das Sichtbare, zuerst rasch, dann immer langsamer. Diese Erscheinung lässt sich auch bei anderen Benzolsubstituenten verfolgen, soweit an solchen gemessen wurde, z. B. an den Methylbenzolen[1]).

2. Es ist auch innerhalb der Isomeren ein deutlicher Gang festzustellen, und zwar absorbieren immer zwei Körper fast an der gleichen Stelle, während die Absorptionsstelle des dritten nach kleineren

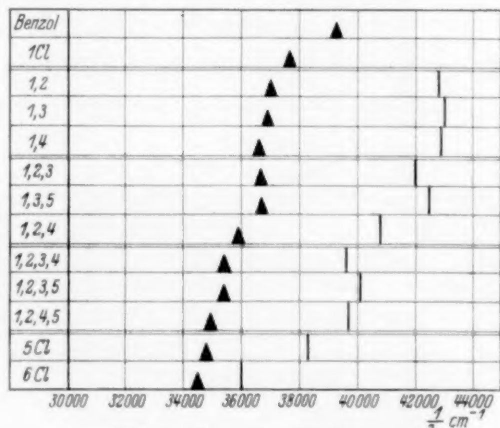


Fig. 1. Lage der Spektren.

Frequenzen zu verschoben ist. Diese ausgezeichneten Spektren gehören zu Derivaten mit den folgenden Stellungen der Substituenten: 1, 4; 1, 2, 4 und 1, 2, 4, 5.

In Fig. 2 sind die Intensitäten der stärksten Banden der einzelnen Körper aufgetragen. Man erkennt auch hier einen deutlichen Gang innerhalb der Isomeren: Zwei Körper haben nahe gleiche Extinktion, der dritte eine weitaus grössere und wieder sind es dieselben Substanzen, die diese Besonderheit zeigen.

Penta- und Hexachlorbenzol verhalten sich bezüglich Intensität zueinander ungefähr wie Benzol und Monochlorbenzol.

Wenn man den Begriff der Ortho-, Meta- und Parastellung von den Biderivaten auf die höher substituierten Benzole überträgt, wird man wohl die Körper mit den Stellungen: 1, 2; 1, 2, 3; 1, 2, 3, 4 als

[1]) Mono- und Dimethylbenzol: K. L. Wolf und W. Herold, loc. cit. Hexamethylbenzol: G. Scheibe, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2618. 1926.

ortho, die Stellungen 1, 3; 1, 3, 5; 1, 2, 3, 5 als meta und 1, 4; 1, 2, 4; 1, 2, 4, 5 als para bezeichnen müssen. Bei den Tetrachlorbenzolen wird diese Einteilung durch die Überlegung unterstützt, dass man ja diese Körper gerade so gut als zweifach wasserstoffsubstituierte Hexachlorbenzole auffassen kann.

Wenn man sich obige Terminologie zu eigen macht, kann man aussagen, dass sich bezüglich des Elektronensprungs und der Intensität die Ortho- und Metaderivate ähnlich verhalten, die Parakörper hin-

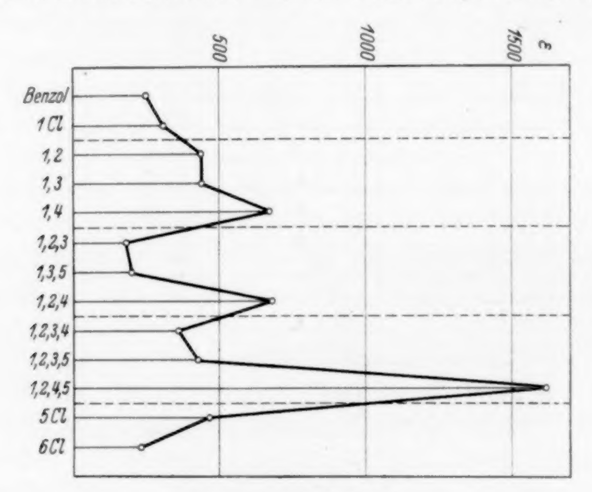


Fig. 2. Extinktion.

gegen besondere Eigenschaften zeigen. Diese Regel ist übrigens für Biderivate auch für alle anderen Substituenten nachgewiesen[1]).

Bezüglich der Feinstruktur ist festzustellen, dass alle Spektren drei kräftige Banden aufweisen. Die ersten zwei wechseln bezüglich ihrer relativen Intensität, während die dritte immer die relativ schwächste bleibt. Beim Hexachlorbenzol fällt sie schon in die Endabsorption hinein. Es ist also kein wesentlicher Feinstrukturverlust bei höherer Substitution festzustellen, wie er z. B. bei den Methylbenzolen auftritt[2]).

Neben den starken Banden sind eine Reihe schwacher vorhanden, und zwar in wechselnder Anzahl; bei den Triderivaten und dem Hexachlorbenzol fehlen sie ganz.

---

[1]) K. L. Wolf und W. Herold, loc. cit. [2]) K. L. Wolf und W. Herold, loc. cit. G. Scheibe, loc. cit.

Aus den Abständen der Banden berechnet man für die Kernschwingungen die Werte der Tabelle 2. Es drücken sich zwei Schwingungsformen in den Spektren aus, eine mit Frequenzen um 1000, errechnet aus Abständen der starken Banden und eine mit Frequenzen um 350, die aus den schwachen Maxima bestimmt wurden. Vergleiche mit auf anderem Weg beobachteten Werten (z. B. RAMAN-Effekt) erscheinen, schon wegen der im Vergleich zur Linienspektroskopie geringen Genauigkeit der Frequenzwerte, nicht angebracht.

Tabelle 2.

Kernschwingungen (cm^{-1}).

Benzol		970	350
Monochlorbenzol		970	370
Dichlorbenzol	1, 2	950	—
	1, 3	980	300
	1, 4	1020	320
Trichlorbenzol	1, 2, 3	1000	—
	1, 3, 5	1000	350
	1, 2, 4	1020	—
Tetrachlorbenzol	1, 2, 3, 4	1100	400
	1, 2, 3, 5	1100	450
	1, 2, 4, 5	1100	420
Pentachlorbenzol		1100	400
Hexachlorbenzol		1100	—

Rückschlüsse auf die Konstitution des Benzols sollen bis zum Vorliegen des weiteren, in Arbeit befindlichen Erfahrungsmaterials verschoben werden.

Zusammenfassung.

Die Spektren der Chlorbenzole zeigen eine mit zunehmender Substituentenzahl wachsende Verschiebung gegen das Sichtbare. Darüber hinaus ist innerhalb der Isomeren ein deutlicher Gang erkennbar, der sich auch in der Intensität wiederfindet: Die als „Orthoderivate“ und „Metaderivate“ bezeichneten Körper mit den Stellungen 1, 2; 1, 2, 3; 1, 2, 3, 4 und 1, 3; 1, 3, 5; 1, 2, 3, 5 verhalten sich nahezu gleich, während die „Paraderivate“ 1, 4; 1, 2, 4; 1, 2, 4, 5 ausgezeichnet sind. Aus der Feinstruktur der Bandengruppen, die sich durch die ganze Reihe nahezu unverändert erhält, lassen sich zwei Kernschwingungsfrequenzen bestimmen.

Anhang.

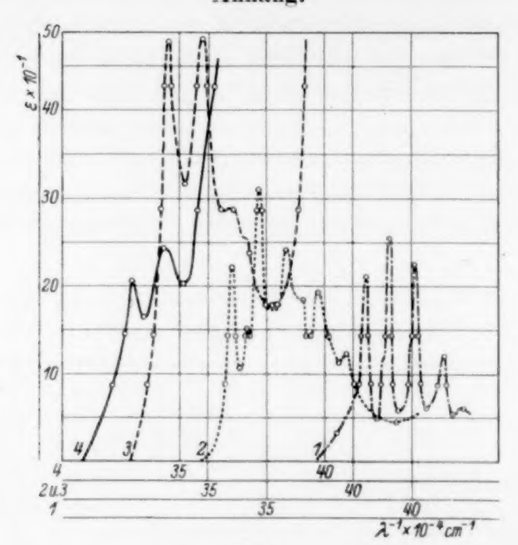


Fig. 3.

1 = Benzol. 2 = Monochlorbenzol. 3 = Pentachlorbenzol. 4 = Hexachlorbenzol.

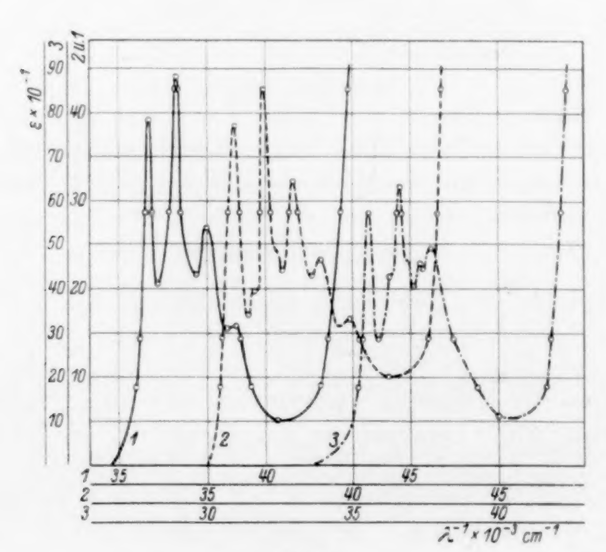


Fig. 4.

1 = Orthodichlorbenzol. 2 = Metadichlorbenzol. 3 = Paradichlorbenzol.

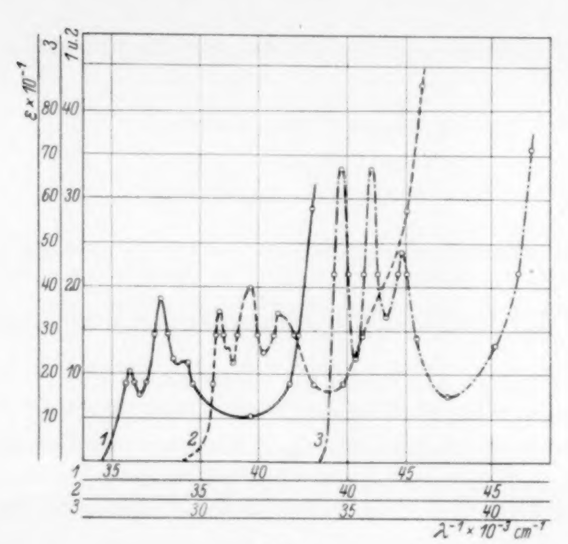


Fig. 5.
1 = 1, 2, 3-Trichlorbenzol. 2 = 1, 3, 5-Trichlorbenzol. 3 = 1, 2, 4-Trichlorbenzol.

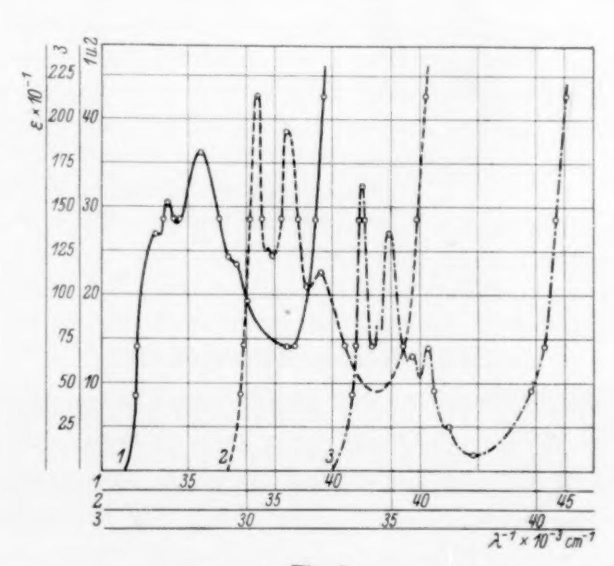


Fig. 6.
1 = 1, 2, 3, 4-Tetrachlorbenzol. 2 = 1, 2, 3, 5-Tetrachlorbenzol.
3 = 1, 2, 4, 5-Tetrachlorbenzol.

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von J. L. CRENSHAW und I. RITTER

„Spezifische Wärmen einiger Ammoniumsalze“,

Z. physikal. Ch. (B) **16**, 143. 1932, ist folgender Irrtum zu berichtigen:

Es soll anstatt Ammoniumcyanid (NH_4CN) an sämtlichen Stellen „Ammoniumsulfocyanid (NH_4SCN)“ heissen. An den Zahlenwerten der Tabellen und der Figuren wird hierdurch nichts geändert.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie

Der thermische Zerfall des Stickoxyduls.

Von

M. Volmer und H. Froehlich.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 30. 7. 32.)

Der thermische Zerfall des Stickoxyduls wird im Druckbereich von 2 bis 300 mm *Hg* bei Temperaturen zwischen 625° und 680° C gemessen. Die graphische Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit vom Druck zeigt beim Übergang zu kleinen Drucken die theoretisch zu erwartende Form.

In den früher erschienenen Arbeiten von VOLMER und KUMMEROW[1]) und von NAGASAKO und VOLMER[2]) war der thermische Zerfall des Stickoxyduls als monomolekular erkannt worden. Der experimentell gefundene Abfall der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei gewöhnlichen Drucken konnte aus der Abnahme der Zahl stossaktivierter Moleküle verstanden werden, ferner ergab sich eine geradlinige Beziehung zwischen reziprokem Druck und reziproker Geschwindigkeitskonstanten.

Diese Beziehung kann nicht streng gelten, und Abweichungen müssen merklich werden, wenn die Versuche in das Gebiet kleiner Drucke ausgedehnt werden[3]).

Was das Experimentelle anlangt, muss auf die erstgenannte Arbeit verwiesen werden; die benutzte Apparatur war mit einigen Vereinfachungen die gleiche wie die in der anschliessenden Arbeit beschriebene. Der Arbeitsgang war folgender:

Die Menge des in das Reaktionsgefäss von bekanntem Volumen eingefüllten Gases bzw. Gasgemisches wird durch Druckablesung ermittelt. Nach der Reaktion wird das Gas mit Hilfe einer Quecksilberdampfstrahlpumpe durch eine mit flüssiger Luft gekühlte, durch Hähne abschliessbare Falle von bekanntem Volumen gesaugt, in welcher sich das unzersetzt gebliebene N_2O kondensiert, während die Zersetzungsprodukte und inerten Fremdgase in die Pumpe gehen. Nach Fortnahme der Kühlung wird der Druck des in dem abgesperrten Fallenraum wiederverdampften Stickoxyduls gemessen.

[1]) VOLMER und KUMMEROW, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 141. 1930. [2]) NAGASAKO und VOLMER, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 414. 1930. [3]) O. K. RICE und H. C. RAMSPERGER, J. Am. chem. Soc. **49**, 1617. 1927. J. S. KASSEL, J. physical Chem. **32**, 225. 1926.

Der Fehler der Analysenmethode ist selbst bei den kleinen Drucken geringfügig gegenüber den Streuungen der Konstanten, die durch Temperaturfehler im Ofen hervorgerufen wurden.

Im folgenden sind die Versuchsergebnisse tabellarisch zusammengestellt. Die angegebenen Drucke (in Millimeter *Hg*) beziehen sich auf Zimmertemperatur, unter *K* sind die korrigierten monomolekularen Konstanten verzeichnet, *t* ist die Versuchszeit in Minuten.

Tabelle 1. Temperaturkoeffizient des N_2O-Zerfalls.

T_{abs}	p_{N_2O}		t	K
	Anfang	Ende		
955	105	47·12	20	0·0402
950	103·9	66·64	13	0·0342
939·5	103·2	65·70	20	0·0220
933·5	101·2	71·34	20	0·0174
921	102·9	72·64	22·5	0·0154
903·4	107·6	90·83	24	0·0080
898	100·0	80·11	30	0·0075
970·4	27·88	18·42	20	0·0207
954	27·29	21·33	20	0·0123
940·8	27·14	21·64	24	0·00942
920·5	27·50	23·43	30	0·00534
893	27·22	23·98	60	0·00211
876	27·91	27·07	30	0·00103

Diese Werte, als log K gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen, geben, wie bei Nagasako, für die beiden verschiedenen Anfangsdrucke zwei parallele Geraden, und liefern für die Aktivierungswärme fast den gleichen Wert von 52500 cal/Mol, in besserer Übereinstimmung mit dem Wert von Nagasako — 53000 — als mit dem von Kummerow erhaltenen (57000).

Tabelle 2. Reines N_2O bei 625° C.

p_{N_2O}		t	K	p_{N_2O}		t	K
Anfang	Ende			Anfang	Ende		
183·7	148·5	20	0·0106	34·5	32·5	20	0·00305
100·0	88·8	20	0·0064	33·0	30·7	20	0·00355
99·0	86·8	20	0·0067	22·4	21·5	20	0·0022
94·5	83·7	20	0·0065	14·5	14·05	20	0·0016
77·2	67·7	21	0·00625	13·0	12·6	20	0·0015
45·1	41·9	20	0·00368	8·63	8·37	20	0·0014
37·0	34·4	20	0·0036				

Tabelle 3. Reines N_2O bei 640° C.

p_{N_2O}		t	K	p_{N_2O}		t	K
Anfang	Ende			Anfang	Ende		
229·5	162	20	0·0190	20·5	19·3	20	0·0030
210	121	30	0·0183	17·5	16·5	20	0·0029
113	79·3	30	0·00118	15·8	14·9	20	0·0029
102	70·1	30	0·0117	13·0	12·4	20	0·0024
95·0	71·1	26·5	0·011	11·5	11·05	20	0·0020
63·7	55·5	20	0·0069	8·73	8·45	22	0·0015
52·3	45·9	20	0·0065	7·30	7·12	20	0·0014
37·3	34·1	20	0·0045	7·00	6·77	20	0·00175
33·5	30·5	20	0·0045	6·21	5·94	20	0·0018
23·5	21·8	20	0·0036	3·07	3·01	30	0·00068
20·7	19·2	20	0·0035				

Tabelle 4. Reines N_2O bei 665° C.

p_{N_2O}		t	K
Anfang	Ende		
310	143	20	0·0385
298	138	20	0·0384
231·3	125·7	20	0·0305
105·8	70·3	20	0·0205
103·2	65·7	20	0·022
72·5	52·4	20	0·016
48·7	38·8	20	0·0125
43·0	33·9	20	0·012
22·0	19·4	20	0·00645
15·2	13·8	20	0·0049
14·0	12·65	20	0·0050
10·0	9·26	20	0·00385
6·5	6·05	20	0·0036
4·6	4·4	20	0·0022

Tabelle 5. Reines N_2O bei 680° C.

	p_{N_2O}		t	K
	Anfang	Ende		
687°	126·3	56·1	20	0·0405
	75·9	44·8	20	0·028
	49·4	29·8	23	0·022
	21·3	15·9	20	0·0145
	10·00	9·26	20	0·0058
	9·02	7·79	23	0·0063
	8·82	7·76	20	0·0064
	8·50	7·35	22	0·0053
	6·86	6·13	22	0·00505
	5·24	4·75	25	0·00375
	4·88	4·40	22	0·0044
	4·60	4·40	20	0·0031
	4·23	3·72	30	0·0040
	2·73	2·45	30	0·0027

Fig. 1 gibt die Resultate der Tabellen 2 bis 5 graphisch wieder.

Die bisherigen Messungsergebnisse hatten eine lineare Beziehung zwischen $\frac{1}{K}$ und $\frac{1}{c}$ ergeben, wie sie aus der einfachen Gleichung

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_\infty} + \frac{B}{c}$$

zu erwarten war. Diese Gleichung kann aber nicht genau richtig sein, und bei Ausdehnung der Versuche über einen grösseren Druckbereich musste die Krümmung der Kurve merklich werden in Übereinstimmung mit dem jetzt vorliegenden Befund. Der Grund für die Abweichung von der einfachen Gleichung ist zuerst von RICE und RAMSPERGER[1]) angegeben worden. Er liegt darin, dass es nicht *eine* Art aktiver Molekeln mit *einem* bestimmten Energieinhalt gibt, sondern dass alle

[1]) O. K. RICE und H. C. RAMSPERGER, loc. cit.

Molekeln, die eine grössere Energie als E_0, die kritische Bruchenergie, besitzen, als aktiv anzusprechen sind. Zu jeder individuellen Energie E gehört auch eine entsprechende mittlere Lebensdauer. Wenn man also schlechthin von der mittleren Lebensdauer der aktiven Molekeln spricht, so kann man nur wieder irgendeinen Mittelwert der mittleren Lebensdauer meinen. Dieser Mittelwert ist abhängig von der Temperatur und dem Druck, und diese Druckabhängigkeit ist es, die die

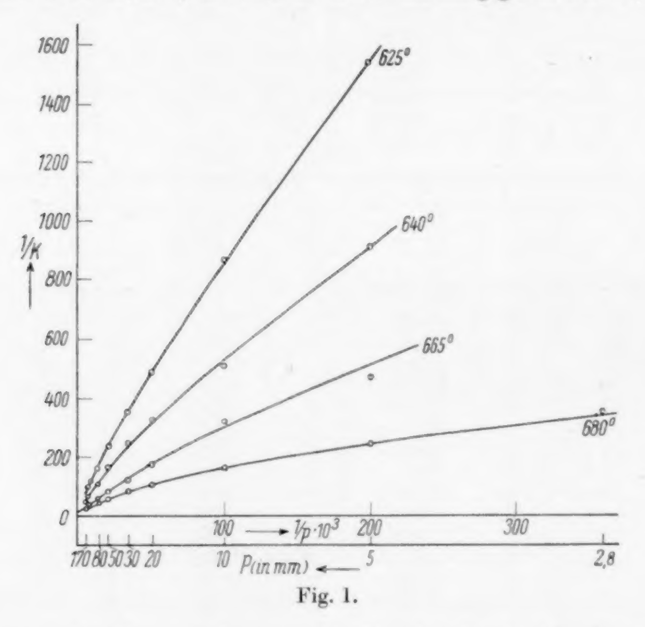


Fig. 1.

Krümmung der Kurven hervorruft. Leider lässt sich diese Druck- und Temperaturabhängigkeit nicht streng durch eine Formel angeben, sondern man ist auf eine graphische Auswertung angewiesen (Rice und Ramsperger). Aber man kann sich leicht den Sinn dieses Effektes qualitativ klar machen. Nämlich mit abnehmendem Druck trägt die energieärmere, langlebige aktive Molekel relativ mehr zur Reaktion bei als bei hohen Drucken. Daher wächst $\bar{\tau}$ mit abnehmendem Druck. Diese Druckabhängigkeit äussert sich bei verschiedenen Reaktionen um so stärker, je höher die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade ist. In unserem Fall $s = 3$ ist der Einfluss gering und wird erst deutlich bei der Ausdehnung der Versuche über ein sehr grosses Druckintervall, wie es in den obigen Messungen zur Anwendung kam.

Berlin, Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie d. Techn. Hochschule.

Der thermische Zerfall des Stickoxyduls.

Wirkung der inerten Fremdgase *He*, *Ar*, O_2.

Von

M. Volmer und **H. Froehlich.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 30. 7. 32.)

Der thermische Zerfall des Stickoxyduls wird in Gegenwart der Fremdgase Helium, Argon und Sauerstoff gemessen und es werden die Aktivierungswahrscheinlichkeiten pro Stoss berechnet.

Volmer und Kummerow[1]) untersuchten den Einfluss der Fremdgase Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure auf die Zerfallsgeschwindigkeit des Stickoxyduls. Es lag daher nahe, auch die Wirkung von einatomigen Gasen — und zwar Helium und Argon — festzustellen, ferner war es wünschenswert, den Einfluss von Sauerstoff genauer zu untersuchen. Die Halogene, vor allem die hier interessierenden Brom und Jod, desgleichen Quecksilber und Wasser, konnten mit der vorhandenen Apparatur aus experimentellen Gründen nicht verwendet werden. Leider besteht wenig Aussicht, hochatomige Moleküle zu finden, welche bei Temperaturen von 600° bis 700° C bei Anwesenheit von Sauerstoff beständig sind, oder auch nur in quantitativ übersichtlicher Weise zerfallen.

Fig. 1 zeigt eine Skizze der Apparatur. Die gereinigten Gase werden aus den Reservoiren (20) und (22) in die Kugel (24) zur Mischung im jeweils gewünschten Verhältnis gelassen [Druckmessung am Manometer (25)]. Durch Öffnen von Hahn (18) gelangt das Gasgemisch über eine Reinigungsfalle (15) in das durch Hahn (3) verschliessbare Reaktionsgefäss (1). Der Druck wird am Manometer (19) abgelesen. Nach der Reaktion wird das Gasgemisch durch Hahn (10) mit einer Quecksilberdampfstrahlpumpe über die mit flüssiger Luft gekühlten Fallen (14) gesaugt, wobei sich das unzersetzt gebliebene N_2O quantitativ kondensiert. Bei entsprechenden Hahnstellungen kann nun gleich die Füllung für den nächsten Versuch angeschlossen

1) Volmer und Kummerow, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 141. 1930.

werden, und hierauf beruht die Möglichkeit, viele Messungen an einem Tage ausführen zu können.

Das in den Fallen (14) kondensierte N_2O aus dem ersten Versuch wird nun wieder in dem genau ausgemessenen Volumen der Fallen + Manometer (19) verdampft und sein Druck mit diesem Manometer gemessen, wenn es sich auf Zimmertemperatur erwärmt hat. Durch Umrechnung findet man den Enddruck, bezogen auf das Volumen des Reaktionsgefässes (1).

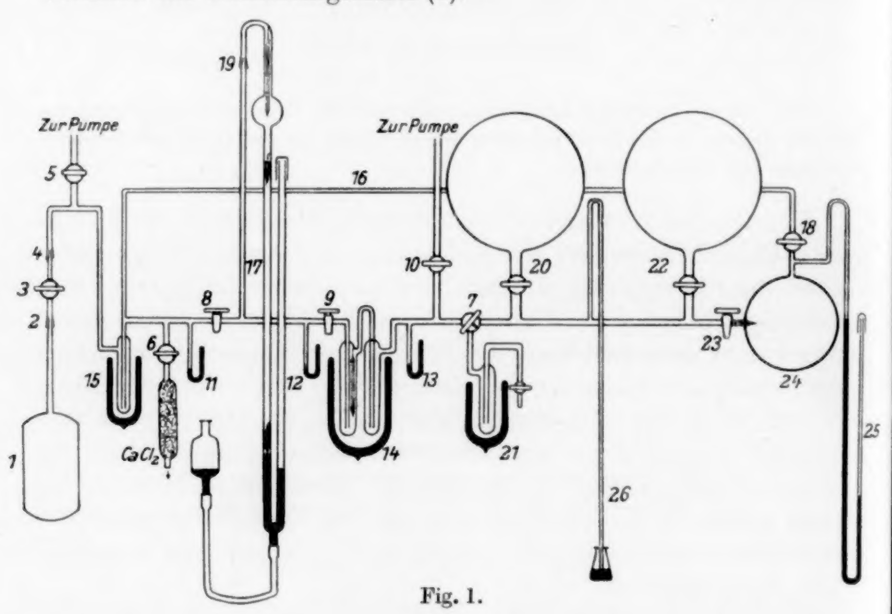


Fig. 1.

Zur Ablesung des Manometers dienten ein zentrisch eingeschmolzener Milchglasdorn, und eine Spiegelskala mit Lupe (Genauigkeit 0·1 mm *Hg*). Bei den Füllungen unter kleinsten Drucken wurde das zur Reaktion zu bringende Gas zuerst in dem kleinen, später auch zur Analyse dienenden Raum (Falle + Manometer) gemessen, dann auf das grössere — bekannte — Volumen von (Falle + Manometer + Birne) expandieren gelassen, und der nun im Reaktionsgefäss (1) herrschende Druck nach der Gasgleichung ausgerechnet. Auf diese Weise konnte bis zu Anfangsdrucken von 2 mm *Hg* heruntergegangen werden.

Die Kugel (24) ist ungefähr ebenso gross wie die Birne (1). Bei der Füllung wird sich also in (1) etwa der halbe Druck einstellen, der vorher im Mischgefäss herrschte. Infolgedessen können Versuchs-

reihen bei genau gleichem Mischungsverhältnis Stickoxydul : Fremdgas, aber abnehmendem Totaldruck, ausgeführt werden.

In den folgenden Tabellen sind die Versuchsergebnisse wiedergegeben.

Tabelle 1.

N_2O mit Helium bei 670° C.

p_{N_2O}		p_{tot}	t	K	K_{ber}	
Anf.	End.					
Mischungsverhältnis 1 : 0·7.						
114·7	57·84	199·4	20	0·034	0·035	
51·53	32·57	89·6	20	0·021	0·020	
23·81	17·39	41·4	20	0·013	0·010	
9·84	8·27	17·1	20	0·007	0·009	
4·25	4·01	7·4	20	0·002	0·002	
Mischungsverhältnis 1 : 4.						
58·58	24·04	284·2	20	0·046	0·044	
28·52	17·05	141·2	20	0·0285	0·028	
26·68	14·96	130·0	20	0·027	0·027	
15·07	10·45	102·2	17	0·018	0·018	
11·68	8·21	58·0	20	0·017	0·016	
6·14	5·28	41·7	17	0·0065	0·008	
5·65	4·83	28·0	20	0·0064	0·007	
5·20	4·56	25·4	20	0·0065	0·007	
Mischungsverhältnis 1 : 10 bei 665°.					$K_{670°}$	$K_{670°\,ber}$
28·09	16·38	307·8	15	0·036	0·047	0·044
12·67	9·79	138·8	16	0·020	0·027	0·027
6·89	5·24	75·5	20	0·0137	0·017	0·016
3·55	2·98	38·9	23	0·0077	0·01	0·007

Tabelle 2.

N_2O mit Helium bei 640° C.

Mischverhältnis	p_{N_2O} Anf.	p_{N_2O} End.	p_{tot}	t	K	K_{ber}
1 : 3·4	29·4	22·0	129	20	0·014	0·013
1 : 3·6	28·6	20·5	132	23	0·014	0·013
1 : 6·7	31·6	19·4	243	22	0·021	0·020
1 : 7·7	25·2	17·6	218	20	0·018	0·018
	11·5	9·4	99	20	0·010	0·010
	5·2	4·7	45	20	0·005	0·005
1 : 12	16·4	11·25	200·5	20	0·019	0·017
	7·65	6·15	93·5	20	0·011	0·010

Tabelle 3.

N_2O mit Helium bei 625° C.

p_{N_2O} Anf.	p_{N_2O} End.	p_{tot}	t	K	K_{ber}
Mischungsverhältnis 1 : 0·7 bei 622°.					
56·92	51·09	98·6		0·0054	0·0054
27·31	24·91	47·3	20	0·0037	0·0035
25·25	23·58	43·6	20	0·0034	0·0032
17·61	16·86	30·4	20	0·0023	0·0024
17·58	16·71	29·60	18·5	0·0025	0·0024
12·54	12·16	21·65	20	0·0017	0·0018
12·10	11·54	20·4	18	0·0015	0·0017
8·78	8·18	14·8	23	0·0017	0·0013
6·58	6·15	11·1	30	0·0014	0·0010
5·04	4·74	8·48	30	0·0013	0·0008
3·66	3·37	6·16	30	0·0017	0·0006
2·96	2·90	5·13	30	0·00070	0·00050
2·78	2·76	4·69	30	0·00030	0·00045
2·10	2·04	3·53	30	0·00063	0·00034
1·67	1·66	2·82	34	0·00019	0·00027
Mischungsverhältnis 1 : 7 bei 627°.					
39·23	29·66	317·4	20	0·014	0·012
18·12	15·31	146·6	20	0·0081	0·0087
14·35	11·87	105·5	30	0·0065	0·0070
8·09	7·19	65·5	25	0·0045	0·0050
3·53	3·23	28·6	30	0·0030	0·0027

Tabelle 4.

N_2O mit Argon bei 670° C.

p_{N_2O} Anf.	p_{N_2O} End.	p_{tot}	t	K	K_{ber}
Mischungsverhältnis 1 : 4.					
28·65	24·24	148·3	15	0·011	0·011
17·66	14·42	91·45	20	0·008	0·007
10·84	9·36	56·14	23	0·006	0·004
4·58	4·08	23·64	26	0·0035	0·002
Mischungsverhältnis 1 : 10.					
30·85	26·11	343	14	0·012	0·015
12·17	10·85	141·4	20	0·0072	0·0070
7·27	6·42	80·9	23	0·0048	0·0042
4·19	3·82	46·5	26	0·0031	0·0025

Tabelle 5. N_2O mit Argon bei 625° C.

p_{N_2O}		p_{tot}	t	K	K_{ber}
Anf.	End.				
Mischungsverhältnis 1 : 0·7.					
32·44	31·09	55·54	18	0·0024	0·0031
15·15	14·64	25·95	20	0·0016	0·0016
7·40	7·26	12·67	23	0·00087	0·00081
4·19	4·08	7·18	28	0·00088	0·00047
1·78	1·73	3·06	30	0·00090	0·00020
1·18	1·17	2·02	30	0·00035	0·00013
Mischungsverhältnis 1 : 7 bei 627°.					
41·23	37·83	332·3	16	0·0051	0·0054
16·81	15·90	135·5	20	0·0028	0·0027
8·26	8·04	66·6	20	0·0014	0·0015
3·92	3·76	31·6	26·5	0·0012	0·0007

Tabelle 6. Versuche mit Sauerstoff.

p_{N_2O}		p_{tot}	t	K	K_{ber}
Anf.	End.				
Mischungsverhältnis 1 : 10 bei 640°.					
29·61	23·85	316·5	16	0·0135	0·0139
12·89	11·07	137·9	20·5	0·0074	0·0072
5·68	5·09	60·7	20	0·0055	0·0034
2·45	2·29	26·2	22	0·0024	0·0016
Mischungsverhältnis 1 : 10 bei 670°.					
29·73	23·73	324·8	12	0·019	0·021
13·13	10·56	143·4	20	0·012	0·011
6·09	5·31	66·5	20	0·0063	0·0053
2·64	2·26	28·8	26	0·005	0·0025

Bei den Versuchen mit zugesetzten Fremdgasen muss man auch, wie NAGASAKO[1]) gezeigt hat, Aktivierungs- und Desaktivierungsstösse der N_2O-Moleküle mit den Fremdgasmolekülen berücksichtigen:

$$A c^2 + A_1 c c_1 + \cdots = D c c' + D_1 c_1 c' + \cdots + \frac{c'}{\tau}, \tag{1}$$

hierin bedeuten c die Konzentration der N_2O-Moleküle, c_1 die Konzentrationen der fremden Gase, im übrigen bezeichnen die Buchstaben das gleiche wie im ursprünglichen Ansatz[2]).

[1]) NAGASAKO, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 420. 1931. [2]) VOLMER und KUMMEROW, loc. cit.

Ferner verhält sich:

$$\frac{A}{D} = \frac{A_1}{D_1}, \quad \text{d. h.} \quad A_1 = \varkappa \cdot A \quad \text{und} \quad D_1 = \varkappa \cdot D.$$

Diese Werte kann man in Gleichung (1) einsetzen und sie wie früher entwickeln, so dass man nunmehr erhält:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_\infty} + \frac{B}{\varkappa \cdot c_1 + c}. \tag{2}$$

Die Berechtigung, für den N_2O-Zerfall den einfachen Ansatz in dieser Weise zu erweitern, besteht nur für den Bereich höherer Drucke, in welchem die $\frac{1}{K} / \frac{1}{p}$-Kurve eine Gerade ist.

$\frac{1}{K_\infty}$ und B sind aus den Kurven des N_2O-Zerfalls zu entnehmen und haben folgende Werte:

T° C	$\frac{1}{K_\infty}$	B_p 10^{-3}
680	10	2·7
670	10·2	3·4
665	10·5	3·5
640	19·5	7·8
625	52·5	9·4
622	85	10

[Da bei unseren Versuchen praktisch nicht Konzentrationen, sondern Drucke gemessen werden, ist in der Tabelle eine der Konstanten B proportionale Konstante B_p angegeben, so dass im Nenner der Gleichung (2) direkt die Partialdrucke eingesetzt werden können.]

Die Konstanten $\varkappa$, deren Bedeutung die relative Aktivierungsstosswahrscheinlichkeit für gleichen Druck und gleiche Temperatur darstellt, bezogen auf Stickoxydul = 1, müssen aus den Experimenten mit Fremdgasen ermittelt werden. Sie ergeben sich zu:

$$\varkappa_{He} = 1{\cdot}0, \quad \varkappa_{Ar} = 0{\cdot}1, \quad \varkappa_{O_2} = 0{\cdot}21.$$

Die aus diesen Zahlen und obigen Werten für $\frac{1}{K_\infty}$ und B_p berechneten Konstanten sind in den Tabellen den experimentell gefundenen gegenübergestellt. Wie zu erwarten, ist der Anschluss bei hohen Totadrucken gut, bei kleinen merklich schlecht.

Aus den Werten $\varkappa$ erhält man nach Division durch die Stosszahl neue Grössen, welche die Aktivierungswahrscheinlichkeit pro Stoss, wieder bezogen auf $N_2O = 1$ angeben. Sie haben folgende Werte:

$$\varkappa'_{He} = 0{\cdot}66, \quad \varkappa'_{Ar} = 0{\cdot}12, \quad \varkappa'_{O_2} = 0{\cdot}23, \quad \varkappa'_{N_2} = 0{\cdot}24, \quad \varkappa'_{CO_2} = 1{\cdot}32.$$

(Die letzten beiden Zahlen sind aus $\varkappa_{N_2} = 0{\cdot}26$ und $\varkappa_{CO_2} = 1{\cdot}2$ erhalten[1].)

Es ist nun interessant, diese Relativzahlen, die sich ja auf $N_2O = 1$ beziehen, mit der absoluten Stossausbeute zu vergleichen. Im Hochdruckgebiet ist nämlich die Zahl der aktivierenden Stösse fast gleich der Zahl der desaktivierenden, so dass sehr angenähert die Zahl der aktiven Moleküle gleich der aus der MAXWELLschen Energieverteilung zu entnehmenden ist. Wenn man annimmt, dass jedes aktive Molekül beim ersten Zusammenstoss mit einem inaktiven desaktiviert wird, so erhält man die maximale Desaktivierungsgeschwindigkeit und damit auch die maximale Aktivierungsgeschwindigkeit[2]). Unter Annahme der Gültigkeit des klassischen Energieverteilungsgesetzes ergibt sich so die Maximalzahl der pro Sekunde und Kubikzentimeter aktivierten Moleküle zu:

$$Z = \sqrt{2}\pi\sigma^2 u n^2 e^{-\frac{E}{RT}} \left(\frac{E}{RT}\right)^{s-1} \frac{1}{(s-1)!}.$$

Mit $E = 52\,500$ cal und $s = 3$ errechnet sich bei 938° abs. und 1080 mm Druck

$$Z = 3{\cdot}3 \cdot 10^{18}.$$

Die Zahl der tatsächlich pro Sekunde und Kubikzentimeter aktivierten Moleküle wird aus der bei 938° abs. und 1080 mm Druck experimentell gefundenen Geschwindigkeitskonstanten $K = \frac{K_\infty}{2} = 0{\cdot}0475$ errechnet:

$$Z' = \frac{2 \cdot K \cdot c \cdot N_L \cdot 10^{-3}}{60} = 1{\cdot}76 \cdot 10^{16},$$

(c = Konzentration; K ist in Minuten angegeben, deshalb Division durch 60), wobei berücksichtigt ist, dass bei 1080 mm Druck die Hälfte der sekundlich aktivierten Moleküle wirklich zum Zerfall kommt.

Die tatsächliche Aktivierungsgeschwindigkeit ist also nur $^1/_{190}$ der maximal möglichen.

Der Berechnung der letzteren liegt die Annahme klassischer Energieaufnahme durch die Schwingungsfreiheitsgrade zugrunde. Die Berücksichtigung der quantenmässigen Energieaufnahme kann zwar die Zahl der im Quasigleichgewicht vorhandenen aktiven Molekeln etwas herabsetzen, aber wohl kaum grössenordnungsmässig.

Wir finden also das Resultat, dass nur ein kleiner Bruchteil der Gelegenheiten zum Austausch zwischen Translationsenergie und

[1]) NAGASAKO, loc. cit. [2]) HINSHELWOOD, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme.

innerer Energie der Molekeln zum Erfolg führt. Das Ergebnis schliesst sich in gewisser Beziehung den neuerdings wiederholt bemerkten Effekten bei der Messung der Schallgeschwindigkeit[1]) und der Wärmeleitung[2]) an. Bei den letzteren Beobachtungen handelt es sich um Übertragung von Energiebeträgen von der Grössenordnung der mittleren thermischen Energie; bei uns ist es die Übertragung von seltenen grossen Energiebeträgen.

Für die anderen Gase ergibt sich die absolute Stossausbeute mit den angegebenen Zahlen zu:

$$N_2O: {}^1/_{190},\quad Ar: {}^1/_{1600},\quad N_2: {}^1/_{800},$$
$$He: {}^1/_{290},\quad O_2: {}^1/_{830},\quad CO_2: {}^1/_{145}.$$

Das Ergebnis ist noch von Bedeutung für die Berechnung der mittleren Lebensdauer der aktiven N_2O-Moleküle. Diese wurde früher[3]) unter der Annahme, dass jeder Stoss einer aktiven Molekel mit einer normalen zur Desaktivierung führt, zu 10^{-10} bestimmt; das gegenwärtige Resultat vergrössert die Lebensdauer um den Faktor 190, so dass $\bar{\tau} \sim 2 \cdot 10^{-8}$ resultiert. Diese lange Lebensdauer macht der Erklärung zweifellos grosse Schwierigkeiten, und es muss leider eingestanden werden, dass das Verständnis der Reaktion noch nicht so befriedigend ist, wie es nach den neuerlichen Arbeiten von PELZER und WIGNER[4]) und von HERZBERG[5]) erschien.

Zusammenfassung.

Die Untersuchung des N_2O-Zerfalls in verschiedenen Fremdgasen ergab als Aktivierungswahrscheinlichkeit pro Stoss für:

$$N_2O: {}^1/_{190},\quad Ar: {}^1/_{1600},\quad N_2: {}^1/_{800},$$
$$He: {}^1/_{290},\quad O_2: {}^1/_{830},\quad CO_2: {}^1/_{145}.$$

[1]) KNESER, Ann. Physik **11**, 777. 1931. [2]) KORNFELD und HILFERDING, Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 792. 1931. [3]) VOLMER und KUMMEROW, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 141. 1930. [4]) PELZER und WIGNER, Z. physikal. Ch. (B) **15**, 445. 1932. [5]) HERZBERG, Z. physikal. Ch. (B) **17**, 68. 1932.

Berlin, Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie d. Techn. Hochschule.

Beiträge zur Kenntnis der katalytischen Äthylenhydrierung.

Von

Martha Tauber.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 7. 32.)

Es wurde an Hand der Äthylenhydrierung untersucht, ob ein Zusammenhang zwischen Voltapotential und katalytischer Aktivität einer Platinschwarzschicht besteht. Die gefundenen Ergebnisse sprechen nicht hierfür; sie können durch Vorgänge erklärt werden, welche sich in dem auf der Oberfläche ausgebildeten Wasserfilm abspielen. Eine inaktivierende Wirkung des Hochvakuums wurde festgestellt und die Reaktivierungsmöglichkeiten besprochen.

Die elektrische Beschaffenheit der Oberfläche einer Kontaktsubstanz spielt in der heterogenen Katalyse aller Wahrscheinlichkeit nach eine wichtige Rolle, worauf in der Literatur schon öfters hingewiesen worden ist[1]). In den folgenden seien einige Versuche mitgeteilt, welche auf Anregung von Fräulein M. ANDAUER durchgeführt

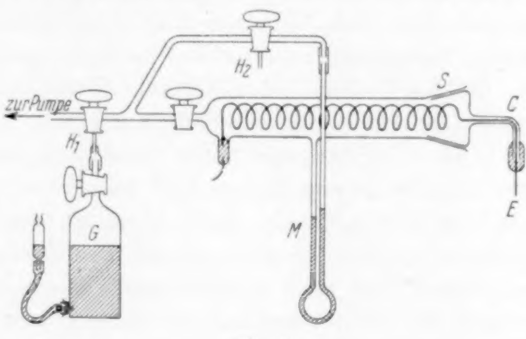


Fig. 1.

wurden, um zu prüfen, ob zwischen katalytischer Aktivität und Voltapotential der Kontaktsubstanz ein Zusammenhang besteht.

Als Beispiel wurde die schon vielmals untersuchte Reaktion der Äthylenhydrierung gewählt. Ohne in die Einzelheiten der Apparatur und Versuchsdurchführung näher einzugehen[2]), soll hier nur Fig. 1

[1]) R. SUHRMANN, Z. Elektrochem. **35**, 681. 1929. A. COEHN, Z. Elektrochem. 35, 676. 1929. [2]) Eine ausführliche Besprechung der Versuche und Ergebnisse wird an anderer Stelle erfolgen.

kurz betrachtet werden. Die Kontaktmasse, bestehend aus Platinschwarz auf einer Nickel- oder Platinunterlage, wurde in Form eines Drahtes durch die Kapillare *C* des Schliffes *S* in das Reaktionsgefäss eingeführt. Die Kapillare wurde nachher mit Klebwachs vakuumdicht verschlossen. Die Druckänderung wurde im Kapillarmanometer *M* abgelesen. Das Evakuieren des Gefässes geschah durch die Dreiweghähne H_1 und H_2. Durch geeignete Stellung derselben konnte auch das Einleiten des Gasgemisches (gleiche Volumina C_2H_4 und H_2; etwa 860 mm *Hg* Anfangsdruck) aus dem Gasometer *G* vorgenommen werden.

Ein Vergleich der erhaltenen Resultate wurde dadurch erschwert, dass die Katalysatordrähte schwer mit einer reproduzierbaren Aktivität hergestellt werden konnten, andererseits zeigte die Aktivität desselben Drahtes bei wiederholter Verwendung eine merkliche Verminderung. Es war allein zweckmässig, eine Reihe von Drähten miteinander verbunden zu platinieren; die Drähte einer solchen Serie zeigten ein gleichartiges Verhalten.

Das Voltapotential konnte nach der Methode ANDAUERS[1]) mit hinreichender Reproduzierbarkeit gemessen werden.

Es zeigte sich, dass das Voltapotential des Drahtes nach Ablauf der Reaktion beträchtlich (um etwa 0·5 Volt) positiver war[2]), währenddessen die nach dem bimolekularen Reaktionsschema berechnete Konstante eine befriedigende Konstanz ergab. Dieses Resultat spricht für eine Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Voltapotential. An diesem Sachverhalt änderte es nichts, wenn versucht wurde, das Voltapotential nach ANDAUER[3]) durch elektrolytische Polarisation an dem herausragenden Drahtende (*E*, Fig. 1) zu beeinflussen. Nach einer etwa 12stündigen Vorbehandlung durch Polarisation wurde das Voltapotential unabhängig vom Vorzeichen (kathodische bzw. anodische Polarisation) um etwa 0·1 Volt positiver und es trat eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit ein. Es konnte jedoch dieselbe Reaktionsverzögerung erzielt werden, wenn das Drahtende ohne irgendwelche Polarisation in die Polarisierflüssigkeit (0·1 norm. *NaOH*) bloss eingetaucht wurde.

Es hängt dabei bei platinierten Nickeldrähten die Reaktionsgeschwindigkeit interessanterweise vom p_H der äusseren Lösung ab,

1) M. ANDAUER, Z. physikal. Ch. **125**, 135. 1927. 2) Das Voltapotential wurde vor, sowie nach der Reaktion in Luft gemessen. 3) M. ANDAUER, Z. physikal. Ch. (A) **145**, 220. 1929.

während bei Platindrähten keine solche Abhängigkeit festzustellen ist. Die Verhältnisse sind an Hand je einer Messreihe in Tabelle 1 und für Nickeldrähte weiterer Serien in Fig. 2 veranschaulicht.

Tabelle 1.

Äusseres Drahtende in	Nickeldraht		Platindraht	
	p_H	$K \cdot 10^3$	p_H	$K \cdot 10^3$
„Luft"	—	338	—	325
HCl	1·05	256	1·06	128
HCl	3·0	183	—	—
H_2O	6·2	117	6·3	145
NaOH	10·05	87	11·5	98
NaOH	12·6	61	—	—

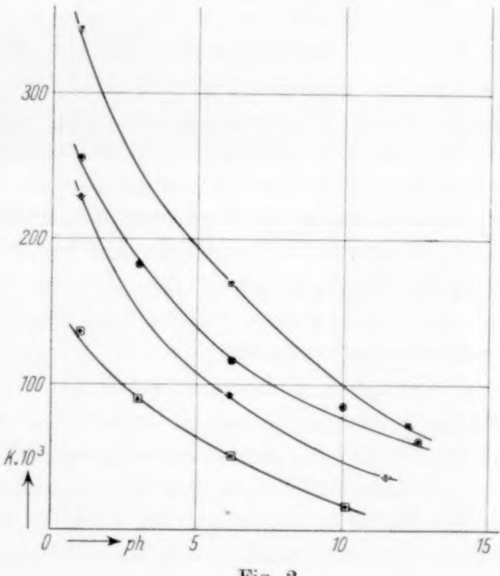


Fig. 2.

Da laut Tabelle 1 in jedem Falle eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit (gegenüber jener mit Drahtende in „Luft" gemessen) auftrat, so wären die Effekte durch die Ausbildung eines Wasserfilms an der Drahtoberfläche zu erklären. Diese Annahme wird auch dadurch bewiesen, dass sämtliche Effekte ausblieben, wenn der Draht anstatt mit Klebwachs gedichtet, in die Kapillare

eingeschmolzen wurde. Die Abhängigkeit vom p_H bei Nickeldrähten weist auf einen Einfluss der durch das galvanische Element *Ni* | Elektrolyt *Pt* gegebene Wasserstofftension des Platinschwarz hin.

Bezüglich der Regeneration des ermüdeten Katalysators wurde die Beobachtung gemacht, dass diese weder durch wiederholtes Platinieren, noch durch Waschen oder durch Absaugen im Vakuum erzielt werden konnte. Nur durch abwechselnde elektrolytische Wasserstoff- bzw. Sauerstoffentwicklung an der Oberfläche konnte die Reaktivierung erreicht werden, welche aber die ursprüngliche weitaus übertraf. Diese Vergrösserung der Aktivität wird bekanntlich durch die Oberflächenvergrösserung infolge der Gasentwicklung erklärt[1]).

Die katalytische Aktivität der Kontaktsubstanz wurde interessanterweise ausnahmslos vollkommen zerstört, wenn diese dem Hochvakuum (10^{-4} mm *Hg*) ausgesetzt wurde. Die so inaktiv gewordenen Drähte konnten nur auf die oben beschriebene Weise reaktiviert werden. Es zeigte sich dabei, dass eine alleinige elektrolytische Wasserstoffabscheidung gar nicht aktivierend wirkt. Im Falle einer Sauerstoff- und nachfolgender Wasserstoffentwicklung läuft die Reaktion glatt ab und schliesslich bei alleiniger Sauerstoffentwicklung tritt der Reaktionsverlauf erst nach einer Induktionsperiode (5 bis 7 Minuten) ein. Diese Induktionsperiode wird beseitigt, wenn der Draht vor der Reaktion mit Wasserstoff oder Äthylengas von Atmosphärendruck einige Zeit in Berührung kommt.

Die Aktivität der regenerierten Drähte wird durch das Hochvakuum wieder vollkommen vernichtet.

Im Licht der vorliegenden Befunde wäre das Verhalten der Katalysatoroberfläche folgendermassen zu verstehen. Es ist wohl bekannt, dass infolge elektrolytischer Sauerstoffentwicklung an einer Platinoberfläche sich höhere Oxyde bzw. ihre Hydrate bilden[2]). Diese Oxyde spielen in der Katalyse scheinbar eine wichtige Rolle, da bei der Regenerierung die elektrolytische Oxydation unbedingt notwendig ist. Doch nicht diese Platinoxyde selbst katalysieren die Reaktion, wofür die beobachtete Induktionsperiode spricht, sondern ein aus ihnen entstehendes Reduktionsprodukt (vgl. das Verschwinden der Induktionsperiode durch vorhergehende Reduktion). Diese Erklärung ist in gutem Einklang mit den Untersuchungen von Bredig und

[1]) F. B. Bowden und Rideal, Pr. Roy. Soc. **120**, 59. 1928. [2]) Siehe z. B. F. Förster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, IV. Aufl. S. 201ff.

ALLOLIO[1]), welche auf einem anderen Wege feststellen konnten, dass nur aus dem Oxyd reduziertes Metall katalytisch wirkt.

Was nun die Wirkung des Hochvakuums anbelangt, so könnte man zunächst auf die Zersetzung der etwa vorhandenen Platinoxyde durch das Hochvakuum denken. Diese Auffassung wird dadurch gestützt, dass Platinoxyde nur in einer Sauerstoffatmosphäre von über 0·1 mm Luft oder Sauerstoffdruck hergestellt werden können[2]). Es wäre aber auch möglich, dass die aktivitätszerstörende Wirkung durch eine Dehydratisierung des Katalysators zustande kommt. Welche der verschiedenen Deutungsmöglichkeiten der Wirklichkeit entspricht, kann derzeit nicht entschieden werden. Es ist aber zu hoffen, dass durch röntgenographische Verfolgung der Vorgänge sowie auch durch Messung der Adsorption an aktiven und inaktivierten Katalysatoren eine Klärung des Problems gebracht werden wird. Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. G. BUCHBÖCK, danke ich für sein förderndes Interesse, Herrn B. v. LENGYEL für seine freundliche Beihilfe.

---

[1]) G. BREDIG und R. ALLOLIO, Z. physikal. Ch. **126**, 41. 1927. [2]) J. STONE, Physic. Rev. **21**, 27. 1905.

Budapest, III. Chem. Inst. der kgl. ung. PÁZMÁNY-PÉTER-Universität.

Über den Zerfall von Stickoxydul am glühenden Platin.

(Zugleich Bemerkung zu der gleichnamigen Abhandlung II von H. Cassel und E. Glückauf[1]).)

Von

Georg-Maria Schwab und **Berta Eberle.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 8. 32.)

Es wird über Messungen des Stickoxydulzerfalls an einem Platindraht berichtet, an dem in anomaler Weise die Reaktion nur durch den in ihr entstehenden Sauerstoff stark gehemmt wird.

Wir haben im Jahre 1930 eine Untersuchung des Zerfalls von Stickoxydul an Platin bei Anfangsdrucken von 14 bis 200 mm abgeschlossen. Sie wurde damals nicht veröffentlicht, weil ihr Ergebnis, zumal beim Vergleich mit dem von Hinshelwood und Prichard[2]), weniger allgemeine Eigenschaften der Reaktion, als vielmehr zufällige unseres Systems anzuzeigen schien. In seinem Buch[3]) hat dann der eine von uns diese unveröffentlichten Versuche als Anzeichen einer noch nicht völlig geklärten Sachlage erwähnt. Da nun daraufhin Cassel und Glückauf[1]) in ihrer oben erwähnten Arbeit die Veröffentlichung unserer Befunde quasi wünschenswert finden, so seien im folgenden wenigstens in grossen Zügen die Ergebnisse angegeben.

Zur Untersuchung diente die kaum veränderte Apparatur von Schwab und Schmidt[4]) mit widerstandsreguliertem Glühdraht und Manometerablesung. Die Pumpe war durch eine Quecksilberfalle vom Reaktionsgefäss getrennt. Das Stickoxydul, für das wir der I. G. Farbenindustrie, Werk Höchst, zu danken haben, wurde fraktioniert, der Sauerstoff war katalytisch gereinigtes Elektrolytgas. Es wurde zwischen 1320° und 1550° abs. gemessen.

Zunächst zeigte sich, analog zu den ersten Befunden von Hinshelwood und Prichard[2]), dass die Absolutgeschwindigkeit unreproduzierbar war, ja, dass zuweilen bei höherer Temperatur grössere Halb-

---

[1]) H. Cassel und E. Glückauf, Z. physikal. Ch. (B) **17**, 380. 1932. [2]) C. N. Hinshelwood und C. R. Prichard, J. chem. Soc. London **127**, 327. 1925. [3]) G.-M. Schwab, Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik, S. 158. Berlin 1931. [4]) G.-M. Schwab und H. Schmidt, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 337. 1929.

wertszeiten erhalten wurden. Trotz reproduzierter Entgasungsbedingungen liess sich in unserer Anordnung dieser Übelstand nicht beseitigen. Wir kommen darauf zurück. Die Form der Kurven war jedoch, wie sich zeigen wird, stets dieselbe.

Die zahlenmässige Auswertung erfolgte nach der Gleichung:

$$-\frac{d(N_2O)}{dt} = \frac{k(N_2O)}{1+2b(O_2)},$$

die Hinshelwood und Prichard angegeben haben.

Bezeichnet a den Anfangsdruck des Stickoxyduls, x den Umsatz, so lautet sie für einen zusatzfreien Versuch:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k(a-x)}{1+bx}$$

und in integrierter Form:

$$\frac{\ln\frac{a}{a-x}}{t} = \frac{b}{1+ab}\cdot\frac{x}{t} + \frac{k}{1+ab}$$

bzw.

$$k_{\mathrm{mon}} = \quad r \quad \cdot\frac{x}{t} + k_0$$

oder mit dekadischen Logarithmen

$$k'_{\mathrm{mon}} = \quad r' \quad \cdot\frac{x}{t} + k'_0,$$

wobei die gestrichenen Grössen aus den ungestrichenen durch Multiplikation mit 0·4343 hervorgehen.

Nach dieser Gleichung sollte k'_{mon} eine lineare Funktion von $\frac{x}{t}$ sein. Das war bei unseren Versuchen auch stets der Fall. Der Abschnitt k'_0 auf der k'_{mon}-Achse nahm aus dem oben erwähnten Grunde unsystematisch schwankende Werte an. Dagegen war der Neigungstangens r', wie es sein soll, eine eindeutige und hyperbolische Funktion von a (vgl. Fig. 1).

Bevor diese ausgewertet wird, sei eine andere wichtige Tatsache besprochen. Es wurden nämlich Versuche mit einem Gemisch aus 25% Stickoxydul und 75% Sauerstoff bei einem a_{N_2O} zwischen 14 und 54 mm gemacht. Wie Fig. 2 (in einem gegenüber Fig. 1 verkürzten Ordinatenmassstab) zeigt, liegen die r'-Werte dieser Versuche auf derselben Hyperbel, wie die mit anfangs sauerstofffreiem Gas erhaltenen. Die Integration der für die Zusatzversuche geltenden Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k(a-x)}{1+b(x+6a)}$$

zeigt, dass diese r' die Bedeutung

$$r' = \frac{b}{1 + 7ab} \cdot 0{\cdot}4343$$

haben müssten (siehe weiter unten).

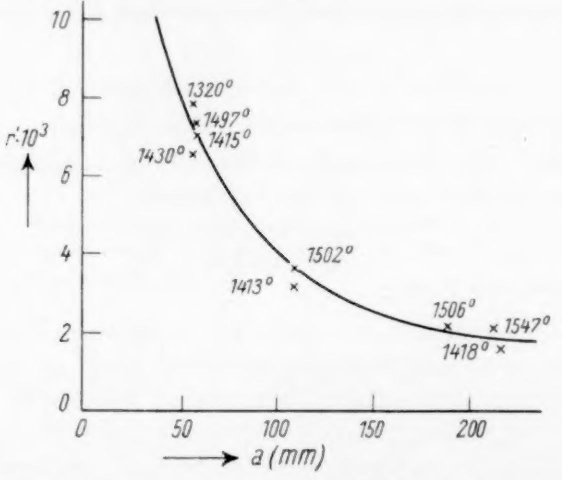


Fig. 1. Zusatzfreie Versuche verschiedener Temperatur.

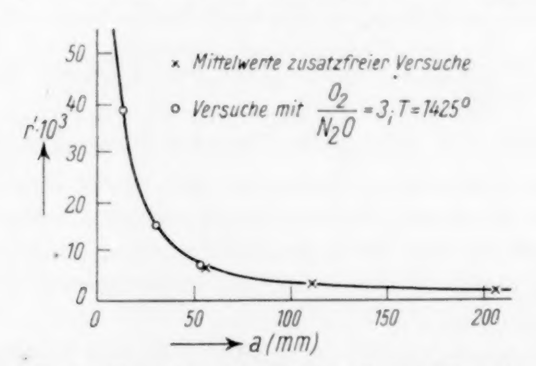


Fig. 2. Versuche mit und ohne Sauerstoffzusatz.

Unsere Absicht war, aus den r' der zusatzfreien Versuche b zu berechnen und diese Werte durch die Zusatzversuche zu überprüfen. Theoretisch müsste für die zusatzfreien Versuche die Hyperbeln in Fig. 1 unsymmetrisch zu den Koordinatenachsen liegen gemäss:

$$r' = \frac{0{\cdot}4343}{\frac{1}{b} + a}.$$

Sie liegt aber innerhalb der Versuchsfehler symmetrisch gemäss

$$r' = \frac{0{\cdot}40}{a},$$

und zwar unabhängig von der Temperatur.

Daraus folgt zunächst, dass innerhalb der Versuchsfehler $\frac{1}{b} = 0$ und b bei allen Temperaturen ausserordentlich gross ist, die Adsorption des hemmenden gebildeten Sauerstoffs also an unserem Draht nicht, wie bei HINSHELWOOD und PRICHARD, mittelstark, sondern stark ist („starke" Adsorption bedeutet, dass die sauerstofffreie Fläche dem Partialdruck umgekehrt proportional ist). Der geringen Abweichung des Zählers in r' von dem Modulus 0·4343 lässt sich Rechnung tragen, wenn man die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k(a-x)}{b(0{\cdot}09\,a + x)}$$

ansetzt, also eine 4·5% Sauerstoff äquivalente Verunreinigung des Stickoxyduls annimmt, die, weil fraktionierbeständig, vielleicht Kohlendioxyd sein könnte.

Für die Zusatzversuche liegt r' auf derselben Hyperbel (Fig. 2)

$$r' = \frac{0{\cdot}40}{a},$$

während es nach der Theorie (siehe oben) auf der unsymmetrischen Hyperbel

$$r' = \frac{0{\cdot}4343}{\frac{1}{b} + 7a}$$

liegen müsste. Will man den Widersinn negativer b-Werte vermeiden, lässt sich das nur so deuten, dass erstens auch hier $\frac{1}{b} = 0$ ist und zweitens der zugesetzte Sauerstoff ohne Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist, also nur der in der Reaktion selbst entstandene Sauerstoff hemmt. Das würde etwa bedeuten, dass das Gleichgewicht

$$O_{2\,(\mathrm{ads})} \rightleftarrows O_{2\,\mathrm{Gas}}$$

von rechts nach links momentan, von links nach rechts aber sehr langsam eingestellt wird.

Es wäre nun noch möglich, dass eine „Hemmung zweiter Art", das ist eine im k sich äussernde Hemmung, durch den zugesetzten Sauerstoff ausgeübt wird. Dies lässt sich wegen des Streuens der k-Werte nicht exakt prüfen, jedoch spricht eine statistische Betrachtung unseres gesamten Materials eher dagegen.

Wir können nicht behaupten, dass unsere formale Deutung der gefundenen Anomalien in allen Einzelheiten den Vorgang an unserem Draht wiedergibt. Für sicher halten wir aber:

1. dass die Adsorption des gebildeten Sauerstoffs stark ist,
2. dass zugesetzter Sauerstoff nicht hemmt.

Beide Befunde sind in Widerspruch mit den Ergebnissen von Hinshelwood und Prichard, die mittelstarke Adsorption für beide „Arten" von Sauerstoff finden. (Dass die von Cassel und Glückauf[1]) bei sehr geringen Drucken gefundene atomare Sauerstoffadsorption damit vereinbar ist, haben diese Autoren schon gezeigt).

Es ist nur möglich, die Ursache der Diskrepanz in einem verschiedenen Zustand der Drahtoberfläche zu suchen. Man vergleiche die starke Beeinflussbarkeit der Platinkatalyse durch die Vorbeladung bei Bonhoeffer und Farkas[2]). Wahrscheinlich haben die englischen Autoren den reineren Draht gemessen (reproduzierbare k), während unser Draht infolge einer Vorbeladung (Sauerstoff? Manometerquecksilber?, Fett?) eine verschobene und gehemmte Sauerstoffadsorption sowie eine wechselnde Zerfallswahrscheinlichkeit adsorbierten oder wechselnde Adsorption freien Stickoxyduls oder wechselnde Zahl der Aktivzentren aufweist.

Herrn Geh.-Rat Wieland sowie der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft haben wir für ihre freundliche Unterstützung zu danken.

[1]) H. Cassel und E. Glückauf, Z. physikal. Ch. (B) **17**, 380. 1932; **9**, 427. 1930. [2]) K. F. Bonhoeffer und A. Farkas, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 231. 1931.

München, Chem. Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissensch.
August 1932.

Über das Spektrum des Jods im adsorbierten Zustand.

Von

D. Chilton und **E. Rabinowitsch.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 8. 32.)

Das Absorptionsspektrum des in einem Chabasitkristall sorbierten Jods wird untersucht und gedeutet.

Zur Kenntnis der Natur des sorbierten Zustands kann die Untersuchung des Absorptionsspektrums des sorbierten Stoffs wesentliche Beiträge liefern. Es wird ja z. B. noch in vielen Fällen darüber gestritten, ob die Moleküle als solche sorbiert werden oder bei der Sorption in Atome zerfallen; KOBOSEW und ANOCHIN[1]) glaubten z. B. aus der Messung von kritischen Potentialen des an Metallen adsorbierten Wasserstoffs darauf schliessen zu können, dass H_2 bei der Adsorption in H-Atome gespalten wird. Die Unterscheidung der „gewöhnlichen" (physikalischen) und der „aktivierten" (chemischen) Adsorption[2]), die neuerdings vielfach gemacht wird, legt die Schlussfolgerung nahe, dass die Moleküle bei physikalischer Adsorption als solche bestehen bleiben, bei der aktivierten dagegen in Atome zerfallen. Die Kenntnis des Spektrums des sorbierten Stoffs würde in jedem Falle eine eindeutige Antwort auf die Frage ergeben, ob molekulare oder atomare Adsorption vorliegt. Die Schwierigkeit der Beobachtung von Spektren sorbierter Stoffe liegt darin, dass poröse Sorbentien meist undurchsichtig sind (Kohle, Metalle, Oxyde), während die monomolekularen Adsorptionsschichten an glatten Oberflächen von Glas, Quarz usw. nicht genügend dicht sind. Die ersten Messungen von Spektren adsorbierter Stoffe sind neuerdings DE BOER[3]) gelungen, indem er Jod, verschiedene Farbstoffe usw. an vakuumsublimierten Schichten von Salzen (CaF_2, $BaCl_2$ usw.) adsorbierte.

Die Untersuchung der Gassorption in Zeolithen[4]) hat uns den Gedanken nahegelegt, das Absorptionsspektrum der in Zeolithen sorbierten Moleküle zu untersuchen. Die Sorptionsversuche wurden zwar

---

1) N. J. KOBOSEW und W. L. ANOCHIN, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 18. 1931.
2) Vgl. z. B. die Vortragsreihe über Adsorption in Trans. Farad. Soc. **28**, 129 bis 447. 1932. 3) J. H. DE BOER, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 143. 1931. **18**, 49. 1932.
4) E. RABINOWITSCH, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 43. 1932.

an Pulvern ausgeführt, jedoch sollte es nach Literaturangaben möglich sein, einen durchsichtigen Zeolithkristall zu entwässern und mit einem Sorbat zu füllen, ohne dass er seine Durchsichtigkeit verliert. Die Versuche wurden mit Jod als Sorbat und Chabasit und Heulandit als Sorbens ausgeführt.

Zuerst wurde Heulandit untersucht, da seine Kristalle eine ausgezeichnete Spaltbarkeit besitzen und man aus ihnen leicht mit Hilfe eines scharfen Messers dünne durchsichtige Plättchen bereiten kann. Die Entwässerung des Heulandits musste sehr vorsichtig vorgenommen werden, da bei einer Erwärmung über 200° bis 240° C, wenn es mehr als die Hälfte seines Wassers verliert, das Kristallgitter des Heulandits zusammenstürzt[1]). Wenn man Heulandit im Vakuum langsam auf 200° C erhitzt und dann in einer Jodatmosphäre abkühlt, so werden die Kristalle braun gefärbt, doch gelingt es nicht, zu verhindern, dass in den Kristallen unzählige Sprünge entstehen und sie deshalb trübe werden. Wenn man nur auf 170° bis 175° C erhitzt, so bleiben die Kristalle durchsichtig, werden aber im Joddampf nur wenig und ungleichmässig gefärbt. Auch ist die Braunfärbung durch Jod nicht sehr beständig, sie geht im Laufe von 1 bis 2 Tagen vollkommen zurück, offenbar wird Jod relativ leicht durch die Luft aus dem Kristall verdrängt.

Wegen der schlechten Durchsichtigkeit der jodbeladenen Heulanditkristalle konnten mit ihnen keine befriedigenden Spektralaufnahmen durchgeführt werden, so dass wir zu Versuchen mit Chabasit übergingen. Chabasitkristalle lassen sich schlecht spalten; doch gelang es mit einiger Mühe aus grösseren Kristallen glasklare und genügend planparallele Stückchen (Grösse etwa 3 × 3 × 1 mm) auszubrechen, die für unsere Zwecke geeignet waren. Solche Stücke kann man im Vakuum vorsichtig auf 400° C erhitzen, ohne dass sie ihre Klarheit verlieren (wenn sich auch einzelne Spalten und Risse dabei kaum vermeiden lassen). Schwerer ist es, die fast völlig entwässerten Kristalle mit Jod zu beladen, ohne dass sie durch die dabei auftretenden Spannungen in allen Richtungen springen. Sie nehmen in Berührung mit Joddampf von Zimmertemperatur so viel Jod auf, dass sie ganz dunkel, fast schwarz erscheinen und für Spektralmessungen ungeeignet werden. Es erwies sich daher als günstig, die Chabasitkristalle sehr langsam im Vakuum auf nur etwa 200° bis 220° C zu erhitzen (wobei sie nach früheren Versuchen etwa $^2/_3$ ihrer Wassermenge — d. h. etwa 15% an Gewicht — verlieren). Beim langsamen Abkühlen in einer Jodatmosphäre nahmen solche Kristalle eine gleichmässige rosabraune Färbung an (während die jodierten Heulanditkristalle mehr gelbbraun aussehen). Diese Färbung ist sehr beständig, sie nimmt beim Aufbewahren im Laufe von vielen Wochen nicht ab. Mit den so gefärbten Kristallen wurden die im folgenden beschriebenen Spektren aufgenommen.

Das gefärbte Kristallplättchen wurde zwischen Glasplatten eingeklemmt und in den Lichtstrahl einer Bogenlampe gebracht. Zur

[1]) Siehe Literatur bei E. Rabinowitsch, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 49. 1932. Ergänzend sei darauf hingewiesen, dass auch die genauen Dichtemessungen des Heulandits von W. Biltz (Z. anorg. Ch. **150**, 10. 1925) eine plötzliche Strukturveränderung bei einem Verlust von drei Molekülen H_2O (von insgesamt sechs) zeigen.

Aufnahme diente der von MANNKOPFF[1]) beschriebene Spektrograph mit Flintglasoptik. Die Aufnahmen wurden auf Ilford-Panchromatic-Film und Agfa-Porträt-Film gemacht und mit einem Zeiss-Registrierphotometer photometriert. Verglichen wurde jeweils die Aufnahme eines jodbeladenen Kristalls mit einer vorher gemachten Aufnahme desselben Kristalls ohne Jod. Die Fig. 1 gibt die durch Vergleich der Photometerkurven der jodierten und nichtjodierten Kristalle gewonnenen Absorptionskurven wieder. Die verschiedene Höhe, in der die einzelnen Kurven verlaufen, ist durch verschiedene Jodkonzentration und Kristalldicke bedingt. Alle Kurven zeigen aber deutlich den gleichen Verlauf: Ein Hauptmaximum bei 4950 bis 5000° und ein zweites, weniger hohes, aber immer noch deutliches Maximum bei 4350 bis 4400 Å; zwischen den beiden ein Minimum bei 4550 Å. Ob das dritte Maximum in der Gegend von 4000 Å reell ist, lässt sich nicht mit Sicherheit entscheiden. Noch unsicherer ist der Wiederanstieg der Absorption oberhalb 6000 Å, da dort die Filmempfindlichkeit zu gering wird.

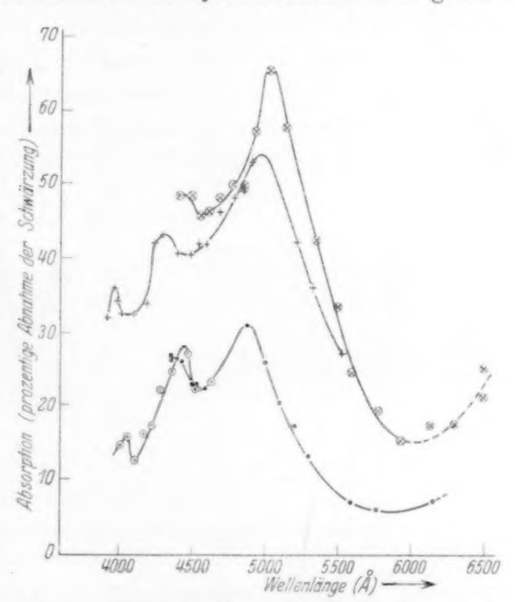


Fig. 1. Absorptionskurve des sorbierten Jods.

In Fig. 2 ist das Absorptionsspektrum des an Chabasit adsorbierten Jods mit dem des festen Jods nach HILSCH und POHL[2]), dem des an Salzen adsorbierten Jods nach DE BOER[3]), und dem der J_2-Lösungen in Benzol verglichen. Die Extinktionskurve des J_2-Dampfes ist durch die gestrichelte Kurve angedeutet. (Zu beachten ist nur die Gestalt der Kurven, nicht ihre absoluten Höhen.) Der Vergleich führt zu folgenden Schlussfolgerungen:

---

[1]) R. MANNKOPFF, Z. Physik **72**, 569. 1931. [2]) W. HILSCH und R. W. POHL, Z. Physik **48**, 392. 1928. [3]) DE BOER, loc. cit., S. 107.

1. Das Spektrum des in Chabasit sorbierten Jods ist im Vergleich zu dem des freien Jods nach kurzen Wellen hin verschoben und verbreitet. Die Lage des ersten Hauptmaximums entspricht etwa derjenigen des Absorptionsmaximums in der Jodlösung in Benzol.

2. Die Verbreiterung nach Ultraviolett ist bei der Sorption in Chabasit viel geringer, als bei der Adsorption an Salzen nach de Boer oder im festen Zustand nach Hilsch und Pohl. Eine Ähnlichkeit

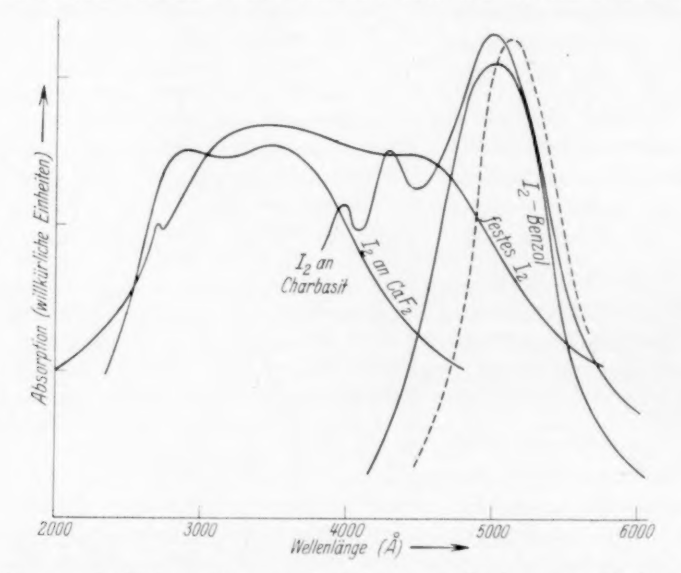


Fig. 2. Lichtabsorption durch Jod in verschiedenen Zuständen.

besteht aber insofern, als auch in Chabasit an die Stelle eines einzigen Maximums, das man im J_2-Dampf und in Lösung beobachtet, zwei oder mehr Maxima treten.

Zur Deutung des beobachteten Spektrums lässt sich folgendes sagen. Deutlich ist, dass das sorbierte Jod molekular gebunden ist. Diese Folgerung steht in Einklang mit allen Beobachtungen über die Sorptionskurven verschiedener Gase an Chabasit, die alle ein typisches Bild der nichtaktivierten, physikalischen Sorption ergeben.

Die Ursache der Verschiebung des Absorptionsgebiets liegt offenbar in der Bindung der Jodmoleküle an das Gitter. de Boer[1]) hat neuerdings an Hand der Potentialkurven und des Franck-Condon-

[1]) de Boer, loc. cit., S. 107.

Prinzips das Zustandekommen der Violett- und der Rotverschiebung des Absorptionsgebietes bei der Bindung diskutiert. Wesentlich ist die *Differenz der Sorptionsenergien* des Moleküls im normalen und im angeregten Zustand. Die Violettverschiebung bedeutet eine Erhöhung der absorbierten Energie, also eine Arbeitsleistung *gegen* die Sorptionskräfte, die Rotverschiebung eine Erniedrigung der Lichtenergie, also ein Freiwerden von Sorptionsenergie. Im Falle des Jods führt die Lichtabsorption bekanntlich zur Entstehung eines lockeren oder ganz unstabilen Moleküls. Für ein solches wäre an sich eine grössere Sorptionsenergie zu erwarten, als für ein normales J_2-Molekül; das Absorptionsgebiet müsste also nach Rot verschoben sein; in Wirklichkeit tritt aber Violettverschiebung ein.

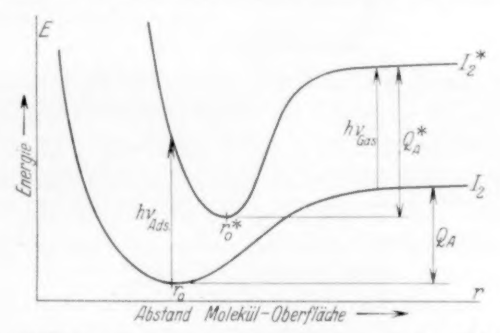


Fig. 3. Mögliche Gestalt der Potentialkurven der Jodsorption.

Dieses kann auf die Wirkung des Franck-Condon-Prinzips zurückgeführt werden; während der Lichtabsorption haben die Atome keine Zeit, ihre neue Gleichgewichtslage einzunehmen; es kommt also auf die Differenz der Sorptionsenergien der normalen und angeregten Moleküle *bei gleichen Abständen von der Oberfläche* an. Das angeregte J_2-Molekül (oder auch zwei J-Atome) beanspruchen sicher mehr Platz, als ein normales J_2-Molekül (freie Atome müssen allgemein grösser sein als gebundene); es liegt daher unmittelbar nach der Lichtabsorption zu dicht an der Wand. Dadurch kann die Rotverschiebung in eine Violettverschiebung verwandelt werden, wie man an Hand der Fig. 3 erkennt. Die Sorptionsenergie des normalen Atoms Q_A ist in dieser Figur *kleiner*, als die des angeregten Q_A^*, und trotzdem ist der Lichtquant, der im sorbierten Zustand absorbiert wird, $h\nu_{Ads}$, *grösser* als der im Dampf absorbierte Quant $h\nu_{Gas}$, weil der Gleichgewichtsabstand r_0^* grösser ist, als der des unangeregten Moleküls r_0.

Das Vorhandensein von zwei (oder noch mehr) Maxima im Absorptionsspektrum des sorbierten und ihr Fehlen in dem des gelösten Jods lässt sich vielleicht auf die Existenz von mehreren verschieden fest gebundenen Sorbatschichten zurückführen. Wie in der oben zitierten Arbeit[1]) gezeigt, fällt die Sorptionsenergie mit wachsender Beladung des Chabasits sehr stark ab; und es wurde dort die Frage offen gelassen, ob dieser Abfall allmählich erfolge oder ob bei der Sättigung eines bestimmten Sorptionsgebiets die Sorptionswärme für die weitere Gasaufnahme plötzlich auf einen kleineren Wert sinkt. Wenn die vorgeschlagene Deutung der Maxima zutrifft, so wäre dies als ein Beweis für die Existenz mehr oder weniger scharfer Stufen der Sorptionsenergie anzusehen.

Zusammenfassung.

Das Absorptionsspektrum des durch Chabasitkristalle sorbierten Jods ist untersucht worden. Es wurden zwei Maxima bei 4950 bis 5000 Å und 4350 bis 4400 Å, sowie Andeutungen eines dritten Maximums gefunden. Die Verbreiterung des J_2-Absorptionsgebiets nach Ultraviolett kann auf die Wirkung der Sorptionskräfte, das Auftreten mehrerer Maxima auf die Existenz mehrerer verschieden fest gebundener Sorbatschichten zurückgeführt werden.

Herrn Prof. Goldschmidt danken wir herzlichst für die Gastfreundschaft in seinem Institut und für ständiges förderndes Interesse. Herrn Dr. Mannkopff möchten wir für manchen Rat und Hilfe danken.

Dem deutsch-englischen akademischen Austauschdienst, dem Department of Scientific and Industrial Research und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für Stipendien, die die Ausführung der vorliegenden Untersuchungen ermöglicht haben.

---

[1]) Siehe Anm. 1, S. 108.

Über das Verhalten von flüssigem Nitrobenzol in der Nähe des Schmelzpunktes.

Von

J. Wellm.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Kiel.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 16. 8. 32.)

Die Messung der Dichte, der Viscosität und der Dielektrizitätskonstante von flüssigem Nitrobenzol geben keinerlei Anhaltspunkte für ein anomales Verhalten dieser Substanz in der Nähe des Schmelzpunktes, wie es nach einer Mitteilung von Wolfke und Mazur bestehen soll.

Nach einer Mitteilung von Wolfke und Mazur[1]) zeigt Nitrobenzol im flüssigen Zustand im Gebiet zwischen 5·5° (Schmelzpunkt) und 9·6° C ein anderes Verhalten als oberhalb dieses Temperaturgebietes. Die genannten Autoren schliessen aus diesem anomalen Verhalten, dass es zwei voneinander verschiedene Flüssigkeitszustände des Nitrobenzols geben soll mit dem Umwandlungspunkt von 9·6°. Die Bedeutung dieses Befundes liess es wünschenswert erscheinen, die Wolfke-Mazurschen Resultate an Hand einiger physikalischer Eigenschaften zu prüfen. Als solche wurden die Dichte, die Viscosität und die DK gewählt. Während nun die genannten Messungen ausgeführt wurden, wurden bereits von anderen Autoren Messergebnisse mitgeteilt, die zum Teil im Widerspruch zu den Wolfke-Mazurschen Befunden stehen[2]). Die vorliegenden Messungen sind also gleichzeitig geeignet, diesen Widerspruch aufzuklären, wobei es wesentlich erscheint, dass alle Messungen am gleichen Nitrobenzol ausgeführt sind.

Alle Messungen wurden in einem Thermostaten ausgeführt, dessen Temperatur mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Thermometer gemessen wurde. Dabei wurde besondere Aufmerksamkeit auf die Temperaturkonstanz verwandt, so dass die maximalen Abweichungen von den angegebenen Temperaturmittelwerten ±0·02° betragen. Als Substanz kam reinstes Nitrobenzol

---

[1]) M. Wolfke und J. Mazur, Z. Physik **74**, 110. 1932. [2]) Anomalien bei der angegebenen Temperatur sollen auch die Streuung von Röntgenstrahlen (H. W. Stewart, Physic. Rev. **39**, 176. 1932) und der Kerr-Effekt (H. Trotter, Physic. Rev. **40**, 1052. 1932) zeigen.

von Kahlbaum zur Verwendung, das über Phosphorpentoxyd getrocknet und im Vakuum fraktioniert wurde. $Kp_{23} = 99°$ C, F.P. = 5·6° bis 5·7° C. Die Brechungsexponenten der Teilfraktionen stimmten in der 4. Dezimale noch überein.

Zur Dichtebestimmung diente ein Dilatometer von 25 cm³ Inhalt. Das Ergebnis der Dichtemessungen ist in Tabelle 1 mitgeteilt. Der mittlere Fehler beträgt hier 0·1‰.

Tabelle 1. Dichte.

t °C	ϱ	t °C	ϱ
4·90	1·2179	11·70	1·2116
5·65	1·2173	18·50	1·2047
6·80	1·2161	19·80	1·2035
7·90	1·2148		

Der Koeffizient der inneren Reibung η konnte mit dem von Herold und Wolf[1]) beschriebenen Viscosimeter auf 0·5‰ (relativ) gemessen werden. Die Durchlaufszeit war so gross, dass sich Temperaturschwankungen, die innerhalb der oben angegebenen Grenzen noch auftreten konnten, infolge des dieser Apparatur zugrunde liegenden Prinzips der konstanten Durchlaufsgeschwindigkeit herausmittelten. Der Apparat wurde mit Leitfähigkeitswasser geeicht, dessen Viscosität gleich $1·0063 \cdot 10^{-2}$ abs. Einh.[2]) gesetzt wurde. Eine Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Leitfähigkeitswassers ergab völlige Übereinstimmung mit den von Bingham und White[2]) gefundenen Werten. Die für Nitrobenzol bei den verschiedenen Temperaturen erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 eingetragen.

Tabelle 2. Viscosität.

t °C	$\eta \cdot 10^2$	t °C	$\eta \cdot 10^2$
4·92	2·7168	9·20	2·4644
5·67	2·6619	11·87	2·3313
6·74	2·6012	14·89	2·1936
7·90	2·5356	19·80	1·9931

Die DK wurden nach einer Schwebungsmethode bei einer Wellenlänge von etwa 600 m bestimmt. Apparatur und Flüssigkeitskondensator sind die von Wolf und Gross[3]) beschriebenen. Wegen der

[1]) W. Herold und K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (A) **154**, 183. 1931. [2]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, I. Ergänzungsbd, 83. 1927. [3]) K. L. Wolf und W. J. Gross, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 305. 1931.

grossen DK des Nitrobenzols musste ein Kondensator mit kleiner Leerkapazität (Grössenordnung 10 cm) benutzt werden, die mit Benzol als Eichsubstanz nur recht ungenau hätte bestimmt werden können. Deshalb wurde zunächst mit einem Kondensator von grösserer Leerkapazität (34·78 Skalenteile des Messkondensators) die DK von Chlorbenzol bei 20° zu 5·741 bestimmt[1]). Der Kondensator der kleineren Kapazität (4 Skalenteile) wurde dann mit diesem Chlorbenzol geeicht. Bei einem Ablesefehler von 0·05 Skalenteilen ergab sich so eine Genauigkeit von etwa 0·5 % für die Leerkapazität des verwandten Kondensators. Der mittlere relative Messfehler beträgt etwa 1 ‰. Die DK wurde unterhalb des Schmelzpunktes noch bei einigen Temperaturen sowohl für die unterkühlte Flüssigkeit wie für die feste Phase bestimmt. Das Ergebnis der Messungen gibt Tabelle 3 wieder.

Tabelle 3. Dielektrizitätskonstante.

t °C	ε	t °C	ε
19·90	35·00	fest	
15·20	35·98	5·23	9·30
10·30	37·08	5·35	11·38
7·95	37·56	5·55	17·91
5·70	38·01	5·60	25·86
5·25	38·19	5·80	37·94
4·25	38·41		
13·80	36·10		

Die Ergebnisse der drei Messreihen, die in Fig. 1 noch einmal übersichtlich zusammengestellt sind, zeigen, dass flüssiges Nitrobenzol sich bis zu Gebieten, die unterhalb der Schmelztemperatur liegen, vollkommen normal verhält. Die DK des festen Nitrobenzols ändert sich in der Nähe des Schmelzpunktes sehr stark und erreicht unmittelbar oberhalb desselben den bei fallender Temperatur für das flüssige Nitrobenzol gefundenen Wert. Das Maximum, das die DK nach Wolfke-Mazur bei 9·6° besitzen soll, existiert also nach unseren Messungen ebenso wie nach den Messungen von Piekara[2]) nicht[3]).

[1]) Bezogen auf Benzol, dessen DK nach Oliver und Hartshorn (Proc. Roy. Soc. (A) **123**, 664. 1929) gegeben ist zu $\varepsilon_t = 2{\cdot}2920 - 0{\cdot}0020_1\,(t-15)$. [2]) P. Piekara, Nature **130**, 93. 1932. [3]) Die Dichte- und Viscositätsmessungen der Tabelle 1 und 2 (siehe Figur) geben den gleichen Temperaturverlauf wie die Messungen von J. N. Friend (Nature **129**, 471. 1932) und von Massy, Warren und Wolfenden (J. chem. Soc. London **1932**, 91). Lineare Abhängigkeit der Dichte zwischen 6° und 11° C ergibt sich ferner nach den genaueren Messungen von A. Smits und H. Gerding [Z. physikal. Ch. (A) **160**, 231. 1932].

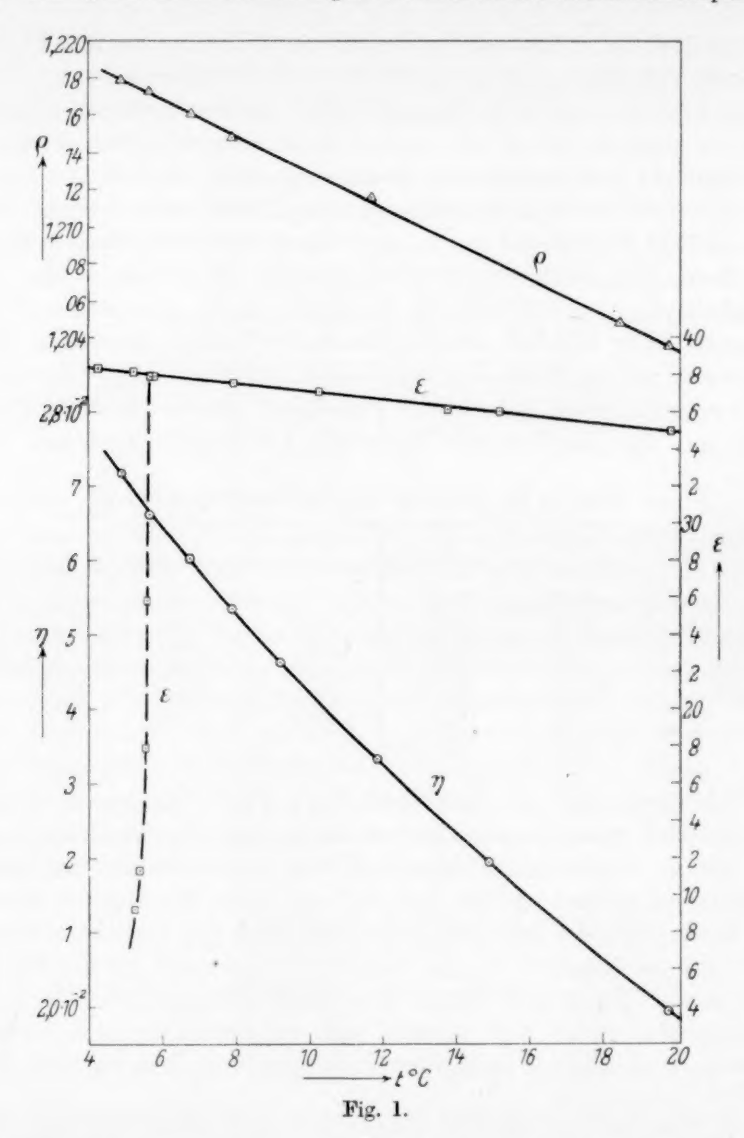


Fig. 1.

Es bliebe also nur noch zu prüfen, ob nicht bei kleineren Wellenlängen die DK schon bald sich anomal verhält.

Herrn Prof. K. L. Wolf sage ich für die Bereitstellung von Institutsmitteln meinen besten Dank.

Spezifische Wärme und Dissoziation von Gasen bei hohen Temperaturen.

Von

Kurt Wohl und Michael Magat.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 25. 7. 32.)

Es wurden die spezifischen Wärmen von H_2, O_2, N_2 und die Dissoziation von H_2O in $^1/_2 H_2 + OH$ nach der Explosionsmethode bestimmt. Für H_2O und H_2 sind die theoretischen Werte nun innerhalb 1 % bestätigt, womit rückwärts auch die Exaktheit der Explosionsmethode erneut bewiesen ist. Für N_2 und O_2 ergaben sich etwas zu kleine Werte, anscheinend, weil die Explosionszeit zur vollen Anregung der Schwingungen dieser Moleküle nicht ausreicht. Für die Dissoziationswärme von H_2O in $^1/_2 H_2 + OH$ folgt 62 kcal als wahrscheinlichster Wert. Der „Wasserdampfeffekt", d. h. die Verminderung der Wärmeverluste während der Explosion durch H_2O-Zusatz, wurde bestätigt und näher untersucht.

In früheren Versuchen nach der Nernstschen Explosionsmethode[1]) ist gezeigt worden, dass die Wärmeverluste während der Explosion von H_2—O_2-Knallgas durch Sättigung der reagierenden Gase mit Wasserdampf stark herabgesetzt werden, ohne dass gleichzeitig die Explosionsgeschwindigkeit merklich beeinflusst wird. Wir haben nunmehr untersucht, welchen Einfluss eine Variation des Wasserdampfpartialdruckes auf die Verluste hat, und haben, nachdem die spezifische Wärme des Wasserdampfes (Abh. 4) neu bestimmt war, weiter die spezifischen Wärmen von H_2, N_2 und O_2 sowie die Dissoziation des H_2O in OH und $^1/_2 H_2$ aus früheren und eigenen „feuchten" H_2—O_2-Knallgasexplosionen ermittelt. Explosionen mit überschüssigem O_2, wie sie zur Bestimmung der spezifischen Wärme von O_2 und der H_2O-Dissoziation in der genannten Richtung nötig sind, finden sich bisher nur in einer ungedruckten Dissertation von Racké[2]), doch liessen sich diese nicht für unsere Zwecke verwenden. Eine frühere Berechnung der spezifischen Wärme von N_2 aus Explosionsversuchen[3]) berücksichtigte nicht die Dissoziation von H_2 und die von H_2O in OH und $^1/_2 H_2$; frühere Angaben über die spezifische Wärme von H_2

[1]) Wohl und v. Elbe, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 241. 1929, künftig zitiert als Abh. 4. Wir werden weiterhin öfters verweisen auf K. Wohl, Z. Elektrochem. **30**, 36. 1924 (Abh. 1), Z. Elektrochem. **30**, 49. 1924 (Abh. 2) und Wohl und Kadow, Z. physikal. Ch. **118**, 460. 1925 (Abh. 3). [2]) Racké, Diss., Berlin 1929. [3]) Pier, Z. Elektrochem. **15**, 536. 1909.

(Abh. 2) bedurften wegen Unsicherheiten in der Wärmeverlustfrage einer Nachprüfung. Die Explosionsversuche sind geeignet, einen Beitrag zur Frage der Austauschgeschwindigkeit von Translations- und Schwingungsenergie zu liefern.

Versuchsdaten.

Wir bringen zunächst eine tabellarische Übersicht über unsere quantitativ verwertbaren Versuche[1]).

Tabelle 1. Chlorknallgasexplosionen.

Nr.	Pa	m_{H_2}	m_{Ar}	m_{HCl}	Te
12	2·949	0·0184	1·132	—	2483
13	2·904	0·0336	—	0·5531	2464
14	2·926	0·0196	0·5169	0·2847	2473

Explosionen mit H_2—O_2-Knallgas und Wasserstoffüberschuss.

Tabelle 2. $Pa=3$ Atm. Wasserdampfgesättigte Gase.

Nr.	m_{H_2}	m_{H_2O}	m_{N_2}	Te
16	3·908	0·036	0·014	2187
17	3·734	0·038	0·014	2237
18	2·950	0·034	0·014	2522
19	2·723	0·033	0·014	2590
20	2·636	0·033	0·014	2630

Tabelle 3. $Pa=1$ Atm. Wechselnder Feuchtigkeitsgehalt.

	Nr.	m_{H_2}	m_{H_2O}	m_{N_2}	Te
a)	31	3·380	0·121	0·012	2269
	28	2·993	0·123	0·014	2396
	32	2·912	0·111	0·012	2421
	29	2·598	0·108	0·012	2538
b)	36	3·007	0·029	0·012	2442
	30	2·645	0·025	0·012	2558
c)	37	3·449	0·009	0·012	2308
	38	2·711	0·008	0·012	2533
d)	34	3·779	0·000	0·012	2186
	27	3·540	0·000	0·014	2234
	33	3·324	0·000	0·012	2318
	35	2·461	0·000	0·012	2633
		Kreuzzündung			
e)	102	1·450	0·062	0·014	3044

---

[1]) Betreffs experimenteller Einzelheiten verweisen wir auf Abh. 1 und 3 sowie auf v. Elbe, Diss., Berlin 1929, und auf weitere Ausführungen im Text.

Explosionen mit H_2—O_2-Knallgas und Sauerstoffüberschuss.

Tabelle 4. $Pa = 1$ Atm. Neue Zündung.

Nr.	m_{O_2}	m_{H_2O}	m_{N_2}	Te
a) Reiner O_2-Überschuss				
70	3·044	0·096	0·042	2203
72	2·900	0·095	0·041	2265
71	2·817	0·090	0·039	2292

Nr.	m_{O_2}	m_{H_2O}	m_{Ar}	m_{N_2}	Te
b) O_2- und Argon-Überschuss					
85	1·323	0·129	3·210	0·054	2259
82	0·181	0·113	3·775	0·029	2558
83	0·200	0·100	3·072	0·037	2756
84	0·194	0·094	2·537	0·023	2816

Pa ist der Anfangsdruck in Atmosphären, *m* ist die Molzahl des dem stöchiometrischen Knallgas zugesetzten überschüssigen oder fremden Gases, bezogen auf 1 Mol durch die Explosion gebildeten Wassers oder Chlorwasserstoffs. *Te* ist die aus dem Maximaldruck berechnete „vorläufige" Explosionstemperatur, in der Dissoziationsprozesse noch nicht berücksichtigt sind. In den Versuchen der Tabelle 2, 3a, 3e und 4 wurden die reagierenden Gase mit H_2O bei Zimmertemperatur gesättigt, in den Versuchen 3b bei 0° C ($p_{H_2O} = 4·6$ mm), in 3c sind die Gase mit einer 52·1%igen H_2SO_4-Lösung von 0° C gewaschen worden ($p_{H_2O} = 1·3$ mm). Die Trocknung bei 3d erfolgte durch Leiten über P_2O_5.

Wärmeverluste.

Der Einfluss des Feuchtigkeitsgehalts der Gase auf die Wärmeverluste ist aus der Figur zu ersehen. Die zugesetzten H_2O-Mengen sind in H_2-Mengen gleicher Wärmekapazität umgerechnet und die resultierenden Gesamtmengen des überschüssigen H_2 als Abszisse, die vorläufigen Maximaltemperaturen als Ordinate aufgetragen. Man erkennt, dass die feuchten 1-Atm.-Explosionen unabhängig vom Feuchtigkeitsgehalt sich in eine glatte Kurve einfügen, die auch die Pierschen Versuche mit bei Zimmertemperatur gesättigten Gasen gut deckt. Die „trockenen" Versuche bestätigen die entsprechenden Explosionen von Wohl und v. Elbe und liegen in der Figur im Sinne grösserer Wärmeverluste tiefer. Entsprechend liegen die trockenen

3-Atm.-Explosionen von WOHL und v. ELBE tiefer als unsere feuchten 3-Atm.-Explosionen, besitzen also gleichfalls grössere Wärmeverluste. Im übrigen liegen die 3-Atm.-Explosionen natürlich höher als die 1-Atm.-Explosionen, weil bei ihnen die Dissoziationen (und auch die Wärmeverluste) geringer sind.

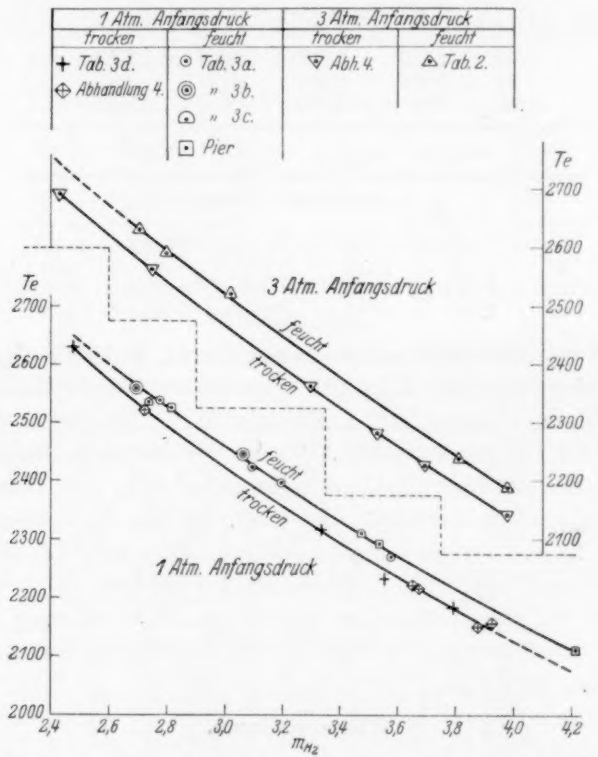


Fig. 1. „Trockene" und „feuchte" Explosionen mit Wasserstoffüberschuss.

Da nun bei den Versuchen mit H_2-Überschuss ein Wasserdampfpartialdruck von 15 bis herab zu 1·3 mm die Wärmeverluste in etwa gleichem Grade herabdrückt, und da ferner bei den Versuchen mit H_2-Ar-Überschuss nach PIER und nach WOHL und v. ELBE dasselbe für H_2O-Drucke von 90 bis 15 mm gilt, so sind alle Deutungsversuche des „Wasserdampfeffekts", die von einem Einfluss des Wasserdampfes auf die Wärmeleitung, auf die Emission oder die Absorption der thermischen Strahlung ausgehen (vgl. Abh. 4), als widerlegt anzusehen; denn diese Mechanismen lassen nicht zu, dass eine kleine H_2O-Menge

eine merkliche Wirkung hat, die durch Vermehrung der H_2O-Menge praktisch nicht weiter vergrössert wird.

Würde insbesondere, wie in Abh. 4 diskutiert wurde, der Wärmeschutz durch Absorption der Wärmestrahlung in der Zone der umgebenden noch unverbrannten feuchten Gase zustande kommen, so wäre ein analoger Effekt bei Zusatz des Reaktionsprodukts des Chlorknallgases, HCl, zu Chlorknallgasgemischen zu erwarten. Wir haben zur Prüfung dieser Frage HCl-Explosionen mit Zusatz von reinem Argon, reinem HCl und einem Gemisch beider ausgeführt (Tabelle 1), alle mit etwa 3 Atm. Anfangsdruck und etwa der gleichen Explosionstemperatur. Für die Mengenbestimmung musste die Abweichung der Mischung vom idealen Gaszustand berücksichtigt werden.

Dabei wurde so verfahren, dass zunächst H_2 und Ar in die Bombe gefüllt und ihre Mengen entsprechend der idealen Gasgleichung ihren Partialdrucken proportional gesetzt wurden. Der Einfluss von H_2 auf die anderen Gase wurde vernachlässigt. Dagegen wurde die nunmehr eingelassene Cl_2-Menge aus den abgelesenen Drucken ermittelt, indem nach der etwa bei VAN DER WAALS jr.[1]) zu findenden Zustandsgleichung für Gemische die Unidealität der Mischung von Ar und Cl_2 aus den kritischen Daten der Einzelgase nach A. WOHL berechnet wurde. Zur Bestimmung der zuletzt eingelassenen HCl-Menge wurden die erwähnten Mischungsformeln sinngemäss auf drei Komponenten erweitert und so der Gesamtdruck und der Partialdruck von HCl auf ideales Verhalten aller Gase umgerechnet. Die Grösse der so berechneten Korrekturen ist aus der Tabelle 5 ersichtlich. Die Drucke sind in Zentimeter Hg angegeben; zur Berechnung der Explosionstemperatur wurde der korrigierte Gesamtanfangsdruck Pa benutzt.

Tabelle 5.

Nr.	p_{H_2}	p_{Ar}	P_{Cl_2}		P_{HCl}		Pa	
			beob.	korr.	beob.	korr.	beob.	korr.
12	54·55	118·50	51·04	52·37	—	—	224·09	225·42
13	75·20	—	69·52	70·47	76·00	77·95	220·72	223·62
14	64·02	63·54	60·51	61·60	34·48	35·27	222·55	224·33

Zur Feststellung der Verluste war eine vollständige Durchrechnung der Explosionen nach dem in Abh. 2 und 3 gegebenen Schema nötig. Die Formeln für die spezifischen Wärmen und Dissoziationsgleichgewichte und die Resultate im einzelnen sind weiter unten (Tabelle 6) angegeben. Wir erkennen dort, dass der Wärmeverlust in Explosion Nr. 12, die reines Ar als Überschussgas enthält, kleiner ist als in den folgenden, bei denen das Ar ganz oder teilweise durch überschüssiges

[1]) VAN DER WAALS jr., Handbuch der Physik, Bd. X, Springer.

HCl-Gas ersetzt ist. Im Gegensatz zu den Erfahrungen bei den H_2-O_2-Versuchen vergrössert hier also ein Zusatz des Reaktionsprodukts die Wärmeverluste.

Wir werden so wieder auf eine Deutung des Wasserdampfeffekts mit Hilfe des speziellen Mechanismus der Reaktion hingewiesen, wie sie schon in der Abh. 4 versucht war, und zwar in dem Sinne, dass in den trockenen Explosionen merkliche Wärmemengen von dem angeregten Zwischenprodukt *OH* als Ultrarotstrahlung ausgesandt werden, während die Gegenwart von kaltem Wasserdampf in der vordersten Reaktionszone diese Luminescenzstrahlung verhindert.

Garner und Johnson[1]) haben aus der auslöschenden Wirkung eines H_2O-Zusatzes auf die $CO-O_2$-Strahlung geschlossen, dass auch diese unter ihren Versuchsbedingungen wesentlich eine Luminescenzstrahlung sei. In Abh. 4 war jedoch darauf hingewiesen, dass in diesen Versuchen die Explosionsdauer viel stärker und parallel der Strahlung variierte, und dass sich somit der Befund dieser Autoren als Zeiteffekt bei rein thermischer Strahlung erklärt. Dass sich die Explosionsdauer stärker als die Strahlung ändert, wurde in Abh. 4 darauf zurückgeführt, dass bei schnelleren Explosionen infolge geringerer Wärmeverluste die Temperatur eine höhere ist.

Garner und Tawada[2]) entgegnen darauf, dass im Falle thermischer Strahlung der Temperatureffekt den Zeiteffekt überkompensieren müsste; da dass aber nicht geschehe, handle es sich um Luminescenzstrahlung. Als Beweis für diese Behauptung wird lediglich darauf hingewiesen, dass die Zeit mit der ersten, die Temperatur mit der vierten Potenz in die thermische Strahlung eingehe. Da jedoch die Temperaturunterschiede bei Explosionen verschiedener Dauer gar nicht abgeschätzt werden, besagt dieser Hinweis gar nichts. Auch die interessanten Versuche von Garner und Roffey[3]) klären die Natur der $CO-O_2$-Strahlung nicht auf. Hier wird ein Sprung in Geschwindigkeit und Strahlung der $CO-O_2$-Explosionen bei Zusatz von etwa 0·03 % H_2 gefunden, der an sich wohl verträglich damit ist, dass der H_2-Zusatz primär lediglich auf die Reaktionsgeschwindigkeit und nicht auf den Strahlungsprozess einwirkt. Es wird zwar erklärt, dass bei einigen Versuchen die Strahlung sich beträchtlich geändert habe, während die Flammengeschwindigkeit etwa die gleiche geblieben sei; da jedoch ausdrücklich die starke Streuung der Resultate in diesem Bereich hervorgehoben wird, halten wir den Beweis für die — an sich sehr unwahrscheinliche — Unabhängigkeit des H_2-Einflusses auf Strahlung und Geschwindigkeit nicht für erbracht. In den Versuchen von Hall und Tawada[4]) schliesslich ist die Explosionsgeschwindigkeit gar nicht gemessen. Es folgt, dass alle von den genannten Autoren an der $CO-O_2$-Strahlung gefundenen Effekte durch die Annahme einer praktisch rein thermischen Strahlung zwanglos zu deuten sind.

---

[1]) Siehe besonders Garner und Johnson, J. chem. Soc. London **1928**, 281. [2]) Garner und Tawada, Trans. Farad. Soc. **26**, 36. 1930. [3]) Garner und Roffey, J. chem. Soc. London **1929**, 1123. [4]) Hall und Tawada, Trans. Farad. Soc. **26**, 600. 1930.

Unsere mit Vorbehalt ausgesprochene Ansicht von dem luminescenzartigen Charakter der „trockenen“ H_2-O_2-Strahlung suchen GARNER und TAWADA (loc. cit.) durch Versuche zu widerlegen — die sich jedoch auf Gemische $3H_2+O_2$ und $3H_2+3O_2$ beziehen, während unsere brisantesten Explosionen mit den Gemischen $7{\cdot}4H_2+O_2$ bzw. $2H_2+6{\cdot}6O_2$ ausgeführt wurden. Die von GARNER und TAWADA angewandten Mischungen gelangten unter ihren Versuchsbedingungen sicher zur Detonation, während in unseren quantitativ ausgewerteten Versuchen eine Detonationswelle nicht auftrat. Daher verliefen die ersteren Explosionen mit einer etwa 50mal so grossen Geschwindigkeit und unter ganz anderen Druckverhältnissen im Wellenkopf als unsere. Es ist aber durchaus möglich, dass der rapide Umsatz in der Detonationswelle eine bei langsamer Verbrennung auftretende Luminescenzstrahlung nicht zur Ausbildung kommen lässt. Es erübrigt sich daher, unsere sonstigen Bedenken gegen die Beweiskraft der Versuche von GARNER und TAWADA an dieser Stelle vorzutragen.

Ausser den in Tabelle 2 und 3 angeführten feuchten Explosionen mit H_2-Überschuss wurde noch eine grössere Anzahl ausgeführt, die sich von den ersteren nur dadurch unterscheidet, dass das zur Mitte der Explosionskugel führende Zündrohr durch eines mit grösserem Querschnitt und entsprechend einer etwa doppelt so grossen Oberfläche ersetzt war. Diese Explosionen liefern durchweg niedrigere Maximaltemperaturen als die entsprechenden früheren Explosionen, haben also grössere Wärmeverluste. Daraus ist ohne weiteres zu schliessen, dass auch die früheren feuchten H_2-Explosionen nicht ganz frei von Verlusten sind; und in der Tat zeigt die spätere Durchrechnung, dass die Behauptung, bei feuchten, einigermassen rasch verlaufenden Explosionen seien die Verluste praktisch zu vernachlässigen, nur für Explosionen mit Ar-, N_2- und O_2-Überschuss, nicht aber für solche mit H_2-Überschuss aufrechtzuerhalten ist. Bei letzteren bewirkt der Wasserdampfzusatz nur eine Verminderung der Verluste auf die Hälfte, von etwa 4 auf etwa 2%. Der Einfluss der Fläche des Zündrohres auf die Verluste beweist, dass die bei den feuchten H_2-Versuchen übrigbleibenden Verluste auf Abgabe von Wärme durch Leitung an das Zündrohr beruhen. Dieses ist offenbar gegenüber den Bombenwänden zur Aufnahme von Leitungswärme extrem bevorzugt: es steht nämlich vom Augenblick der Zündung an in Berührung mit den heissen Explosionsgasen, während die viel grössere Fläche der Bombenwand bis etwa zur Erreichung des Maximaldruckes durch die unverbrannte Schicht gegen die hocherhitzten Verbrennungsprodukte isoliert ist. Dass es sich um Leitungsverluste handelt, zeigt sich auch darin, dass die mit der neuen Zündung ausgeführten O_2-Explosionen entsprechend der geringen Wärmeleitfähigkeit der

Mischung nahezu verlustlos waren — während die besonders langsamen $Ar-O_2$-Explosionen gewisse Verluste zeigten.

In Fortsetzung der Versuche von v. ELBE (loc. cit.), die bei brisanten Explosionen auftretenden Schwingungen zu unterdrücken und so das Gebiet auswertbarer Versuche zu höheren Temperaturen auszudehnen[1]), stellten wir eine dreiachsige Zündung her, auf der zwölf Zündstellen verteilt waren. Die Abstände zwischen diesen waren gleich und ebenso gross wie die Entfernung der äussersten von der Bombenwand. In der Tat hatte die Kleinheit und Gleichheit der Explosionswege an sich das gewünschte Ergebnis; die H_2-Explosionen liessen sich bei 3000° ebenso sicher auswerten wie die entsprechenden Explosionen mit Zentralzündung bei 2400°. Doch waren die Verluste wegen der relativ grossen Oberfläche des Zündgestelles für eine Auswertung im allgemeinen zu gross, und nur der Versuch mit höchster Temperatur zeigte wegen der extrem kurzen Explosionsdauer ähnlich geringe Verluste wie die mit der alten Zündung ausgeführten Versuche.

Da die bisherigen Erfahrungen über Explosionen mit O_2-Überschuss sehr gering sind, wurde zunächst eine qualitative Versuchsreihe angelegt, um das Gebiet auswertbarer und möglichst verlustfreier Explosionen von 1 Atm. Anfangsdruck zu ermitteln. Wir begannen mit einem Überschuss von 7 Mol O_2 pro Mol gebildeten H_2O und verminderten ihn sukzessive um 0·5 Mol. Nach den hierbei auftretenden Erscheinungen lassen sich die Explosionen in vier Gruppen einteilen:

1. $m_{O_2} = 7$ bis 6. Die Druckdiagramme haben infolge grosser Verluste ein sehr flaches Maximum und sind nicht ausmessbar.

2. $m_{O_2} =$ etwa 5·5. Bereits im Beginn des Druckanstiegs treten äusserst heftige, unregelmässige Schwingungen auf, die sich als breites Band weit in die Abkühlungszone erstrecken. Die Photogramme sind absolut unauswertbar[2]).

3. $m_{O_2} = 5{,}2$. Die breiten Schwingungsstreifen verschwinden, der Druck steigt steiler an und ist bei geringeren Schwingungen ohne Schwierigkeiten auswertbar. Doch erst bei einem O_2-Überschuss von $m_{O_2} = 3$ und weniger verlaufen die Explosionen so schnell, dass die Verluste zu vernachlässigen sind. Wir haben daher nur Versuche mit $m_{O_2} = 2$ bis 3 quantitativ durchgeführt und tabelliert.

[1]) Ähnliche Versuche wurden 1918 bis 1919 im NERNSTschen Institut von LUMMERZHEIM unternommen, aber nicht publiziert. [2]) Ähnliche Diagramme führt auch RACKÉ an, ohne jedoch den zugehörigen Molgehalt an O_2 anzugeben.

4. Vermindert man die zugesetzte O_2-Menge weiter, so wachsen die Schwingungen schnell sehr stark an, so dass die Auswertung auch hier unterbleiben musste.

Die merkwürdige Zone der unregelmässigen Schwingungen bei tieferer Temperatur (Versuchsgruppe 2) wurde mehrmals nach Zwischenschaltung von Explosionen mit höherer und tieferer Temperatur scharf bestätigt. Die Explosionen dieser Gruppe sind nicht nur durch die oben geschilderten Photogramme charakterisiert, sondern sie waren auch von starken akustischen und mechanischen Wirkungen begleitet. So z. B. zerstörten sie die alte Zündung und beschädigten die Innenemaillierung der Bombe. Die Versuche, die Schwingungsvorgänge durch die Dauer der Vermischungszeit zu beeinflussen, verliefen negativ. Ebensowenig hatte der Feuchtigkeitsgehalt eine Wirkung. Dagegen verschwindet der Effekt, wenn man unter Festhaltung des Sauerstoffgehalts den Anfangsdruck von 1 Atm. auf $^1/_2$ Atm. herabsetzt. Ohne zur Zeit in eine Deutung des Effektes einzutreten, sei darauf hingewiesen, dass O_2 in den Explosionen eine Doppelrolle spielt: er beschleunigt die Reaktion „chemisch" und er hemmt sie als thermischer Ballast, dessen Gegenwart die Explosionstemperatur herabdrückt. Wenn auch so bei einem bestimmten Mengenverhältnis eine optimale Wirkung zustande kommen kann, so spricht doch die enge Begrenzung und Lage dieses Verhältnisses eher für einen unbekannten Resonanzeffekt.

Das Gebiet, in dem O_2 sich untersuchen liess, konnte jedoch zu bedeutend höheren Temperaturen verschoben werden, indem dem stöchiometrischen Knallgas ein Gemisch von Ar und O_2 zugefügt wurde. Während die obere Grenze der auswertbaren Explosionen mit reinem O_2-Zusatz bei 2300 lag, konnte man mit einer solchen Mischung bis 2760° gelangen. Der Ersatz der Hauptmenge des O_2 durch Ar führte zu schwingungsfreien Explosionen mit längerer Explosionsdauer und gewissen Wärmeverlusten. Wenn auch die O_2-Mengen in diesen Versuchen nicht mehr ausreichten, die spezifische Wärme von O_2 zu messen, so konnte doch auf diese Weise der sehr wesentliche Einfluss von O_2 auf die OH-Bildung verfolgt werden.

Rechnerische Grundlagen.

Die Grundgleichung der Explosionsmethode, angewandt auf $H_2—O_2$-Explosionen, lautet

$$\frac{57\,460}{Te' - 291} = (1 + m_{H_2O})(Cm_{H_2O} + D_{H_2O}) + \sum m_i(Cm_i + D_i); \qquad (1)$$

57460 ist die Bildungswärme des Wasserdampfes bei Zimmertemperatur und konstantem Volumen. Te' ist die „wahre", unter Berücksichtigung der Dissoziation berechnete Explosionstemperatur [vgl. unten Gleichung (3)]. Das Zeichen $\sum$ summiert über die überschüssigen oder reaktionsfremden Gase. Zu m siehe Tabelle 1 bis 4. Cm ist die mittlere Molarwärme bei konstantem Volumen zwischen Te' und 291°, D der Dissoziationsanteil. Für diesen gilt:

$$D_i = \frac{U_i x_i}{Te' - 291}; \qquad (2\,a)$$

x_i ist der Dissoziationsgrad, U_i die Dissoziationswärme bei der Temperatur Te'. Bei H_2O sind gegebenenfalls beide Dissoziationsmöglichkeiten

$2\,H_2O = 2\,H_2 + O_2 - U_1$ [Reaktion I; vgl. Gleichung (8)],
$2\,H_2O = H_2 + 2\,OH - U_2$ [Reaktion II; vgl. Gleichung (9)]

zu berücksichtigen. Ist zumindest einer der beiden Dissoziationsgrade klein, so kann man bei Wasserstoffüberschuss schreiben

$$D_{H_2O} = \frac{U_I x_1 + U_2 \cdot x_2}{2(Te' - 291)}; \qquad (2\,b)$$

Im Fall von Sauerstoffüberschuss ist anstatt Reaktion II die aus den Reaktionen I und II resultierende Reaktion

$2\,H_2O + O_2 = 4\,OH - U_3$ [Reaktion III; vgl. Gleichung (10)]

mit $U_3 = 2\,U_2 - U_1$ einzuführen und in Gleichung (2b) dann $U_3 \cdot x_3$ anstatt $U_2 \cdot x_2$ zu schreiben. Bei der Dissoziation des jeweiligen Überschussgases in die Atome ist die Vermehrung der Menge dieses Gases durch die H_2O-Dissoziation in Rechnung zu stellen. Dagegen kann die Bildung von O-Atomen bei H_2-Überschuss und die von H-Atomen bei O_2-Überschuss im allgemeinen vernachlässigt werden. Ist der Wasserdampf auf beide Arten stärker dissoziiert, so verlieren die Einzeldissoziationsgrade x_1 und x_2 bzw. x_1 und x_3 ihren Sinn und es muss dann unter Verzicht auf eine eindeutige Aufteilung ein „totaler Dissoziationseffekt" $\boldsymbol{D}$ aus den im Gleichgewicht koexistierenden Molzahlen H_2O, H_2, O_2, OH, H und O berechnet werden, der an Stelle der Summe $(1 + m_{H_2O})\, D_{H_2O} + \sum m i D_i$ in Gleichung (1) tritt. Wählt man als die vier zum Aufbau des Systems nötigen Reaktionen die folgenden aus

$2\,H_2O = 2\,H_2 + O_2 - U_I$,
$H_2 = 2\,H - U_{H_2}$ [vgl. Gleichung (6)],
$O_2 = 2\,O - U_{O_2}$ [vgl. Gleichung (7)],

$H_2 + O_2 = 2\,OH - U_4$ [Reaktion IV, $U_4 = U_2 - U_1$; vgl. Gleichung (11)], so ergibt sich

$$D = \frac{1 + m_{H_2O}}{2(Te' - 291)}\left[U_1 x + U_{H_2} \cdot m'_H + U_4 \cdot m'_{OH} + U_{O_2} \cdot m'_O\right], \tag{2c}$$

wenn x den totalen Dissoziationsgrad des H_2O und m' die durch den Index bezeichnete, im Gleichgewicht bei Te' in der Mischung vorhandene Molzahl, bezogen auf 1 Mol bei völligem Umsatz entstandenen Wasserdampfes bedeutet. Nennen wir $\sum m'$ die Gesamtmolzahl im Gleichgewicht, $\sum m$ die Gesamtmolzahl bei vollständigem Umsatz, so gilt

$$\frac{Te'}{Te} = \frac{\sum m}{\sum m'}. \tag{3}$$

Die Formeln zur Durchrechnung der HCl-Explosionen sind vollkommen analog und sind in Abh. 2 und 3 angegeben.

Zur Durchrechnung der Explosionen standen die folgenden, grossenteils auf spektroskopischen Daten beruhenden Angaben zur Verfügung:

Für die Schwingungswärmen der Gase sind Einstein-Funktionen[1]) mit den folgenden charakteristischen Temperaturen gegeben:

Tabelle 5.

	Cl_2	HCl	H_2	N_2	O_2	OH	H_2O
Θ	790	4130	5950	3340	2220	5510	2 · 5420; 1 · 2290

Zur Cm kommt bei H_2 das Anharmonitätsglied $-0.033 + 4.4 \cdot 10^{-5}\,T$ hinzu, bei HCl das schon in die Beobachtungsgrenze fallende Glied $+1.7 \cdot 10^{-5}\,T^2$). Für die Gleichgewichte bestehen folgende Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} Cl_2 = 2\,Cl: \log K_{p_{Cl_2}} &= -\frac{[56900 + F_{Cl_2}]}{4.573 \cdot T} + 1.5 \log T \\ &\quad + 2 \log\left(1 + \frac{1}{2} \cdot 10^{-\frac{550}{T}}\right) + 1.23, \end{aligned}\right| \tag{4}$$

$$2\,HCl = H_2 + Cl_2: \log K_{HCl} = -\frac{[43900 + 2\,F_{HCl} - F_{H_2} - F_{Cl_2}]}{4.573 \cdot T} - 1.08, \tag{5}$$

$$H_2 = 2\,H: \log K_{p_{H_2}} = -\frac{[102000 + F_{H_2}]}{4.573 \cdot T} + 1.5 \log T + 0.80, \tag{6}$$

$$O_2 = 2\,O: \log K_{p_{O_2}} = -\frac{[117400 + F_{O_2}]}{4.573 \cdot T} + 1.5 \log T + 1.82, \tag{7}$$

[1]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. I, S. 702.
[2]) Nernst und Wohl, Z. techn. Phys. **10**, 608. 1929.

$$2\,H_2O = 2\,H_2 + O_2 : \log K_p^{\rm I} = -\frac{[114130 + 2\,F_{H_2O} - 2\,F_{H_2} - F_{O_2}]}{4{\cdot}573 \cdot T} + 2{\cdot}5 \log T - 2{\cdot}38\,, \qquad (8)$$

$$2\,H_2O = H_2 + 2\,OH : \log K_p^{\rm II} = -\frac{[124000 + 2\,F_{H_2O} - F_{H_2} - 2\,F_{OH}]}{4{\cdot}573 \cdot T} + 2{\cdot}5 \log T - 0{\cdot}67\,, \qquad (9)$$

$$2\,H_2O + O_2 = 4\,OH : K_p^{\rm III} = \frac{[K_p^{\rm II}]^2}{K_p^{\rm I}}\,, \qquad (10)$$

$$H_2 + O_2 = 2\,OH : K^{\rm IV} = \frac{K_p^{\rm II}}{K_p^{\rm I}}\,, \qquad (11)$$

$$N_2 + O_2 = 2\,NO : \log K_{NO} = -\frac{43200}{4{\cdot}573 \cdot T} + 1{\cdot}35\,, \qquad (12)$$

$$H_2O_2 = 2\,OH : \log K_p = -\frac{44000}{4{\cdot}573 \cdot T} + 1{\cdot}75 \log T + 2{\cdot}0\,. \qquad (13)$$

In K bzw. K_p stehen die Moleküle der rechten Seite der Reaktionsgleichungen im Zähler. Die Wärmetönungen beim absoluten Nullpunkt sind, soweit spektroskopische Daten bekannt sind [Gleichung (4), (6) und (7)], Landolt-Börnstein[1]) entnommen. F_i, die auf die innermolekularen Schwingungen entfallende Abnahme der freien Energie, ist nach Landolt-Börnstein[2]) als Einstein-Funktion bzw. als Summe von solchen mittels der oben angegebenen Θ-Werte zu berechnen. Die Integrationskonstanten der Gleichungen (4) bis (12) sind Landolt-Börnstein[3]) entnommen; dort ist auch das vorletzte Glied der Gleichung (4) erklärt. Die Wärmetönung der Reaktion II $H_2 + 2\,OH = 2\,H_2O$ [Gleichung (9)] beträgt nach Bonhoeffer und Reichardt[4]) 128 ± 5 kcal. Der oben gewählte Wert 124 kcal ergibt sich wie weiter unten zu zeigen aus unseren Versuchen. Die Gleichungen (10) und (11) werden zum Aufbau von D_{H_2O} [Gleichung (2b)] und $\boldsymbol{D}$ [Gleichung (2c)] gebraucht. Über Gleichung (12) und (13) siehe später. Aus den in den Gleichungen (4) bis (11) auftretenden Wärmetönungen beim absoluten Nullpunkt und den Angaben der Tabelle 5 sind die in der Gleichung (2) auftretenden Wärmetönungen bei den Explosionstemperaturen Te' zu berechnen.

Die erste Prüfung, ob die vorstehenden Gleichungen zur Darstellung des Zustands im Augenblick des Maximaldruckes geeignet

---

[1]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, S. 1614ff.
[2]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. I, S. 703; Erg.-Bd. II, S. 1252. [3]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, S. 1252.
[4]) Bonhoeffer und Reichardt, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 75. 1928.

sind, besteht in der Beantwortung der Frage, ob die Grundgleichung (1) „aufgeht", d. h. ob die rechte Seite sich zu $\frac{57460}{Te' - 291}$ oder bei Chlorknallgasexplosionen zu $\frac{22000}{Te' - 291}$ ergibt bzw. ob eine nur geringfügige Differenz auftritt, die als kleiner Wärmeverlust oder sonstiger Nebeneffekt gedeutet werden kann. (Versuche mit grösseren Wärmeverlusten waren schon an der Form des Druckdiagramms kenntlich und wurden gar nicht erst definitiv durchgerechnet.)

Darüber hinaus lassen sich die Versuche aber zur Prüfung einzelner interessierender thermischer Daten verwenden. Würde man die Dissoziationseffekte vernachlässigen, so würde der Weg einfach darin bestehen, dass man aus Knallgasexplosionen mit Zusatz von reinem Ar mit Hilfe der bekannten spezifischen Wärme von Ar nach Gleichung (1) die spezifische Wärme des Reaktionsprodukts (H_2O oder HCl) berechnet und nun aus Knallgasexplosionen mit anderen Zusatzgasen nach derselben Gleichung die spezifischen Wärmen der letzteren Gase. Die Dissoziationsprozesse komplizieren den Weg, ohne ihn grundsätzlich zu ändern. Für die Methode zur Trennung von spezifischer Wärme und Dissoziation einer überschüssigen Komponente des Explosionsgemisches geben Abb. 1 und 2 Beispiele.

Die Dissoziation des Explosionsprodukts liess sich im Falle der HCl-Explosionen (Abb. 3) ermitteln, indem man Explosionen miteinander verglich, in denen einmal diese Dissoziation durch einen überschüssigen Reaktionspartner zurückgedrängt, einmal durch Zusatz eines inerten Gases (N_2 oder Ar) oder des Reaktionsproduktes selbst gross gemacht war. Im Falle des H_2O liegen die Verhältnisse infolge der zweifachen Dissoziation etwas schwieriger, doch lässt sich eine sichere Trennung der beiden Effekte auf Grund des ganz verschiedenen Einflusses eines H_2- und O_2-Überschusses auf die H_2O-Dissoziation durchführen: ein Überschuss von H_2 verringert beide Arten der Dissoziation, ein O_2-Überschuss dagegen unterdrückt den Zerfall in $2\,H_2$ und O_2 (Reaktion I), vermehrt dagegen die Bildung von OH auf Grund der Reaktion III [Gleichung (10)].

Die Reaktion I ist daher in allen hier durchgerechneten Explosionen nahezu oder ganz zu vernachlässigen. Die OH-Bildung ist bei H_2-Explosionen eine merkliche Korrektion, bei den O_2-Explosionen ist sie aber eine Grösse von entscheidendem Betrage, die auch gegen eine Variation des O_2-Überschusses bei konstanter Explosionstemperatur (reiner O_2- oder $O_2 + Ar$-Zusatz) sehr empfindlich ist.

Die gesuchte Einzelgrösse, spezifische Wärme oder Dissoziationsanteil, wird immer unter der Annahme berechnet, dass die Verluste gleich Null seien. Etwaige Verluste gehen also in diese Grösse als Fehler ein. Doch ist in Abh. 4 nachgewiesen, dass die Verluste bei den grundlegenden feuchten H_2O-Explosionen mit Ar-Zusatz erheblich geringer als 1% sind. Und die Verluste bei den übrigen hier durchgerechneten Versuchen sind gleichfalls meist sehr klein, wie aus ihrer Ähnlichkeit mit den Ar-Explosionen der Abh. 4 oder aus dem Vergleich der beobachteten mit den theoretischen Werten hervorgeht. Natürlich dürfen zur Berechnung einer Einzelgrösse nur Explosionen herangezogen werden, in denen ein ausreichender Teil der gesamten Wärmekapazität — bei spezifischen Wärmen mindestens 50%, bei Dissoziationseffekten 10% — auf die gesuchte Grösse entfällt. Dann aber liefert die Explosionsmethode Resultate, die, wie die vorhandene Literatur erweist, zur Zeit an Genauigkeit von keinem anderen Verfahren, die spezifischen Wärmen der Gase bei hohen Temperaturen (oberhalb 500° C) zu messen, erreicht werden.

Durchrechnung und Ergebnisse.

Bevor wir den Weg näher beschreiben, der bei den H_2—O_2-Explosionen zur Ermittlung der Einzelwerte geführt hat, sei in der Tabelle 6 die Auswertung der Chlorknallgasexplosionen (Tabelle 1) dargestellt.

Die Überschriften sind meist anlässlich der Gleichungen (1) bis (3) erklärt. t ist der Unterschied zwischen der vorläufigen und wahren Explosionstemperatur, also gleich $Te - Te'$ [Gleichung (3)]. ΔU (%) ist der prozentische Wärmeverlust, der sich aus Gleichung (1) errechnet, wenn man links den Faktor $\left(1 - \frac{\Delta U(\%)}{100}\right)$ hinzufügt und auf der rechten Seite die theoretischen Werte einsetzt.

Tabelle 6. Chlorknallgasexplosionen.

Nr.	Te'	t	Cm_{HCl}	Cm_{H_2}	D_{HCl}	D_{Cl_2}	D_{H_2}	$\Delta U(\%)$
12	2473	10	5·880	5·58	0·326	0·205	0·017	1·7
13	2451	13	5·875	5·57	0·211	0·131	0·007	3·0
14	2460	13	5·877	5·58	0·286	0·178	0·012	3·2

Wie erwähnt, zeigt diese Tabelle, dass ein vorheriger Zusatz des Reaktionsprodukts (in den Versuchen Nr. 13 und 14) nicht wie bei den H_2O-Explosionen die Wärmeverluste herabsetzt, sondern erhöht.

Wasserdampf.

Die schrittweise Ermittlung bzw. Prüfung der gesuchten Grössen nimmt ihren Ausgang von den Knallgasexplosionen mit Zusatz von wenig H_2 und viel Ar, aus denen in Abh. 4 die spezifische Wärme

von H_2O berechnet wurde. Damals waren die spezifische Wärme und Dissoziation von H_2 und die Dissoziation von H_2O in $^1/_2 H_2 + OH$ aus der Literatur übernommen wurden. Benutzt man für diese Grössen nun die inzwischen etwas veränderten Daten entsprechend Tabelle 5 und Gleichung (6) und (9) [die Dissoziation nach Gleichung (8) ist zu vernachlässigen], so ergeben sich etwas andere Zahlen, mit denen die Übereinstimmung zwischen der berechneten und beobachteten spezifischen Wärme von H_2O noch etwas besser wird. Die Tabelle 7 enthält die neu berechneten Werte. ΔCm (%) bedeutet die prozentische Abweichung der beobachteten mittleren Molarwärme von der theoretischen, ΔC_{sch} (%) diejenige des beobachteten vom berechneten Schwingungsglied ($Cm - 5{\cdot}96$). Da die theoretischen Werte wegen der Anharmonität der Schwingungen noch ein wenig höher als die einfach mit der Einstein-Funktion berechneten Werte liegen werden, die in der Spalte „theor." aufgeführt sind, ist die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie in Wahrheit noch besser als sie hier erscheint. Eine wahrscheinlich noch verbleibende Differenz rührt offenbar von geringen Wärmeverlusten her. Die als beobachtet und berechnet angegebenen Werte sind hinreichend nah, um weiterhin die Benutzung der theoretischen Werte (ohne Berücksichtigung der Anharmonität) zu rechtfertigen.

Tabelle 7. Die mittlere Molarwärme von Wasserdampf zwischen T und 291° (Abh. 4).

T	Cm_{H_2O}		ΔCm (%)	ΔC_{sch} (%)
	beob.	theor.		
2031	8·26	8·13	+ 1·6	+ 6
2043	8·20	8·14	+ 0·7	+ 3
2155	8·32	8·26	+ 0·7	+ 3
2365	8·70	8·47	+ 2·6	+ 9
2377	8·72	8·48	+ 2·8	+ 10
2421	8·65	8·52	+ 1·5	+ 5
2584	8·78	8·66	+ 1·4	+ 4
2591	8·73	8·66	+ 0·8	+ 3
2603	8·76	8·67	+ 1·0	+ 3
2054	8·07	8·15	− 1·0	− 4
2246	8·38	8·35	+ 0·4	+ 1
2308	8·54	8·41	+ 1·5	+ 5
2333	8·54	8·44	+ 1·2	+ 4
2455	8·58	8·55	+ 0·4	+ 1
2677	8·66	8·74	− 0·9	− 3

Wasserstoff.

Bei den Explosionen der Tabelle 7 spielen die thermischen Daten des Wasserstoffs wegen des geringen H_2-Überschusses keine grosse Rolle. Wir prüften die benutzten Wasserstoffdaten an Explosionen mit reinem H_2-Überschuss — bei denen gleichfalls alle Dissoziationseffekte nur die Bedeutung von Korrektionsgrössen hatten. Die mit 1 Atm. Anfangsdruck ausgeführten Explosionen (Tabelle 3) sind mit Ausnahme der „trockenen“ Versuche (Tabelle 3d) in der Tabelle 8 ausgewertet, die auch eine Neuberechnung der im Gebiet höherer Temperaturen liegenden PIERschen Explosionsdaten[1]) enthält. Die Überschriften sind anlässlich der Gleichungen (1) bis (3) und der Tabellen 6 und 7 erklärt. Die geringe Wärmekapazität des den Gasen beigemengten Stickstoffs ist in dieser und den folgenden Tabellen der Übersicht wegen nicht mit aufgeführt. Wie schon in Abschn. 1 erwähnt, bleiben hier Verluste von rund 2 %, die auf Abgabe von Wärme durch Leitung an das Zündrohr beruhen und die, umgerechnet auf die spezifische Wärme von H_2, im Mittel 3·5 % ausmachen. Die Übereinstimmung zwischen den PIERschen und unseren Explosionen

Tabelle 8. „Feuchte“ Wasserstoffexplosionen mit 1 Atm. Anfangsdruck (Tabelle 3). Die drei letzten Explosionen (Nr. 166 bis 168) sind von PIER (loc. cit.) ausgeführt.

Nr.	T_e'	t	Cm_{H_2O}	D_{H_2O}	D_{H_2}	Cm_{H_2} beob.	Cm_{H_2} theor.	ΔCm_{H_2} (%)	ΔU (%)
31	2267	2	8·38	0·064	0·104	5·66	5·49	3·1	2·0
37	2303	5	8·41	0·074	0·121	5·89	5·50	7·1	4·7
28	2387	9	8·49	0·135	0·182	5·69	5·54	2·7	1·6
32	2411	10	8·51	0·148	0·200	5·81	5·55	4·7	2·8
36	2431	12	8·53	0·154	0·211	5·72	5·56	2·9	1·8
38	2517	16	8·60	0·233	0·303	5·70	5·59	2·0	1·2
29	2521	17	8·61	0·245	0·318	5·80	5·59	3·8	2·1
30	2540	18	8·62	0·261	0·334	5·85	5·60	4·5	2·6
166	2105	1	8·21	0·02	0·04	5·52	5·43	1·7	1·2
167	2287	5	8·39	0·07	0·11	5·64	5·51	2·4	1·5
168	2508	16	8·59	0·23	0·29	5·81	5·60	3·7	2·2

Nr.	T_e'	t	x	m'_H	m'_{OH}	m'_O	m'_{O_2}	D	Cm_{H_2O}	Cm_{H_2}	ΔU (%)
Kreuzzündung											
102	2953	91	0·0505	0·0953	0·0490	0·00090	0·00030	3·23	8·95	5·74	2·4

[1]) Z. Elektrochem. **15**, 536. 1909.

ist ausgezeichnet. Die mit Kreuzzündung ausgeführte Wasserstoffexplosion Nr. 102 fügt sich im Werte von ΔU (%) der Reihe vollkommen ein. Sie bestätigt sowohl die angesetzten Dissoziationseffekte von H_2 in $2\,H$ und von H_2O in $OH + {}^1/_2\,H$, als auch die spezifische Wärme von H_2 bei einer um 400° höheren Temperatur, ohne dass bei dem hohen Betrage der Einzeleffekte die Herausstellung einer bestimmten Grösse hier berechtigt wäre.

Die feuchten H_2-Explosionen mit 3 Atm. Anfangsdruck mussten naturgemäss geringere Verluste haben als die mit 1 Atm. Anfangsdruck (vgl. Abh. 4, S. 268). Die Durchrechnung (Tabelle 9) zeigt in der Tat, dass die Verluste hier auf wenige Promille abgesunken sind. Da die Dissoziationseffekte auch in diesen Versuchen klein sind — und im übrigen in Versuch Nr. 102 (Tabelle 8) völlig hinreichend bestätigt sind —, so ist nach Bestimmung der spezifischen Wärme von Wasserdampf in Tabelle 6 die spezifische Wärme des Wasserstoffs als einzige Unbekannte zu betrachten. Sie ergibt sich in diesen Versuchen praktisch gleich dem theoretischen Wert. Die Differenzen liegen überwiegend unter 1%.

Tabelle 9. Spezifische Wärme des Wasserstoffs. Feuchte Wasserstoffexplosionen mit 3 Atm. Anfangsdruck (Tabelle 2).

Nr.	T_E'	t	Cm_{H_2O}	D_{H_2O}	D_{H_2}	Cm_{H_2}		ΔCm (%)
						beob.	theor.	
16	2185	2	8·29	0·017	0·038	5·51	5·47	+ 0·7
17	2235	2	8·34	0·027	0·051	5·52	5·48	+ 0·7
18	2513	8	8·60	0·133	0·170	5·52	5·60	− 1·4
19	2578	12	8·65	0·177	0·226	5·64	5·62	+ 0·4
20	2615	15	8·69	0·214	0·252	5·64	5·63	+ 0·2

Stickstoff.

Angesichts dieser Sicherung der theoretischen Daten bzw. dieser Bewährung der Explosionsmethode und der zweifachen Bestätigung der PIERschen Messungen, war es geboten, auch die PIERschen Explosionen mit N_2-Zusatz erneut auf die spezifische Wärme dieses Gases auszuwerten. Die Durchrechnung hatte seinerzeit Herr v. ELBE ausgeführt; sie bedurfte nur kleiner Korrekturen. Die Tabelle 10 zeigt die Ergebnisse. Die aus den Versuchen ermittelte spezifische Wärme des Stickstoffs ist demnach im allgemeinen etwas kleiner als der theoretische Wert, im Mittel um 0·7%. Da die Bedingungen der N_2-Explosionen denen der Ar-Explosionen sehr ähnlich sind, so ist

Tabelle 10. Spezische Wärme des Stickstoffs (PIER, loc. cit.).

Nr.	m_{H_2}	$l+m_{H_2O}$	m_{N_2}	T_e'	t	Cm_{H_2O}	D_{H_2O}	Cm_{H_2}	D_{H_2}	Cm_{N_2} beob.	Cm_{N_2} theor.	$\varDelta Cm_{N_2}$ (%)
158	0·476	1·141	5·806	1591	0	7·62	0	5·23	0	5·70	5·68	+ 0·4
159	0·546	1·130	4·799	1766	0	7·83	0	5·30	0	5·66	5·76	− 1·8
160	0·517	1·105	3·718	2026	0	8·12	0·04	5·40	0·08	5·73	5·87	− 2·5
161	0·443	1·096	3·186	2190	1	8·30	0·12	5·46	0·21	5·82	5·94	− 1·9
162	0·366	1·086	2·549	2411	7	8·51	0·41	5·56	0·57	5·96	6·01	− 0·8
163	0·534	1·077	1·894	2582	17	8·66	0·70	5·62	0·84	6·07	6·06	+ 0·3
157	0·952	2·003	3·966	1661	0	7·75	0	5·26	0	5·67	5·71	− 0·8
156	0·356	1·636	1·984	2344	7	8·45	0·32	5·54	0·46	6·06	5·99	+ 1·2

ebenso wie bei diesen mit kleinen Wärmeverlusten zu rechnen. Dieser Umstand und ebenso die Existenz des — quantitativ nicht bekannten — kleinen Anharmonitätsgliedes in Cm_{H_2O} hat zur Folge, dass die aus den Versuchen ermittelten Cm_{N_2}-Werte um einen weiteren kleinen Betrag zu erniedrigen sind. Die D_{H_2O}-Werte sind bei den N_2-Explosionen meist so klein, dass eine etwaige Unsicherheit von U_2 [Gleichung (2b)] an diesem Resultat nichts ändern kann.

Sauerstoff.

Dieser Befund findet sich wieder beim Sauerstoff. Bei den Versuchen mit O_2-Überschuss ist wegen des geringen N_2-Gehalts der benutzten Gase die Bildung von NO entsprechend Gleichung (12) in einem Korrektionsglied zu berücksichtigen. Dieses hat die Form $D_{NO} = \frac{U_{NO} \cdot x_{NO}}{2(T_e' - 291)}$, wenn U_{NO} die — praktisch temperaturunabhängige — Wärmetönung aus Gleichung (12) und x_{NO} der Umwandlungsgrad des O_2 ist; D_{NO} kommt additiv zu D_{O_2} hinzu.

Bei diesen Versuchen ist wegen der relativ hohen Konzentration von OH bei relativ niedriger Temperatur auch eine Bildung von H_2O_2 zu diskutieren. Wir haben in Gleichung (13) für die Bildung von H_2O_2 aus OH die NERNSTsche Näherungsformel mit den konventionellen chemischen Konstanten $C_{OH} = 2·5$ und $C_{H_2O_2} = 3·0$ angesetzt.

Zur Berechnung der Wärmetönung gehen wir aus von der — auf konstantes Volumen umgerechneten — Angabe des LANDOLT-BÖRNSTEIN [1])

$$H_2 + O_2 = H_2O_{2\,(\text{fl.})} + 43·7 \text{ kcal.}$$

Es folgt mit unseren U-Daten

$$2\,OH = H_2O_{2\,(\text{fl.})} + 53·6 \text{ kcal.}$$

[1]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, S. 1498.

Die Verdampfungswärme von H_2O_2 lässt sich aus dem extrapolatorisch berechneten Siedepunkt von 425° abs.[1]) mit Hilfe der TROUTONschen Regel zu 10 kcal abschätzen, so dass der in Gleichung (13) benutzte Wert von 44 kcal folgt. Damit wird der grösste überhaupt auftretende Bildungsgrad von H_2O_2 aus OH (O_2-Explosionen Nr. 82 bis 84 mit $p_{OH} = 0{\cdot}18$ bis 0·40 Atm.) gleich 0·0012%, liegt also — wenn man den relativ geringen Wert der in D eingehenden Bildungswärme von H_2O_2 beachtet — drei Zehnerpotenzen unter dem bei den Versuchen noch zu berücksichtigenden Betrage. Eine Vergrösserung um diesen Faktor würde etwa zustande kommen, wenn die Verdampfungswärme des H_2O_2 gleich 8 statt 10 kcal, die Wärmetönung der Reaktion $H_2 + 2OH = 2H_2O$ gleich 132 anstatt 124 kcal und die Integrationskonstante der Näherungsformel gleich ± 0 anstatt $+2{\cdot}0$ wäre oder wenn die Einzelwerte noch grössere Änderungen erleiden würden. Das liegt aber ausser jeder Wahrscheinlichkeit.

Die Durchrechnung der Explosionen mit reinem O_2-Überschuss und der in dem gleichen Temperaturgebiet liegenden Explosion Nr. 85 mit Ar und relativ viel Sauerstoff zeigt die Tabelle 11. [Das negative Vorzeichen in der Spalte ΔU (%) bedeutet „negative“ Verluste, also scheinbare Wärmegewinne.]

Tabelle 11. Explosionen mit Überschuss von reinem O_2 und von Ar + relativ viel O_2 (niedrige Explosionstemperaturen).

Nr.	T_e'	t	Cm_{H_2O}	D_{H_2O}	D_{O_2}	D_{NO}	Cm_{O_2} beob.	Cm_{O_2} theor.	ΔCm_{O_2} (%)	ΔU (%)
70	2190	13	8·30	1·46	0·04	0·10	6·31	6·29	+ 0·3	+ 0·2
72	2248	17	8·35	1·70	0·06	0·10	6·14	6·30	− 2·5	− 1·6
71	2272	20	8·38	1·87	0·07	0·10	6·13	6·31	− 2·9	− 1·8
85	2249	10	8·35	1·54	0·11	0·10	6·07	6·30	− 3·7	− 1·0

Die aus dem Versuch folgende spezifische Wärme des Sauerstoffs bleibt also ebenso wie die des Stickstoffs — und zwar im Mittel noch stärker als letztere — unter dem theoretischen Wert, und die Diskrepanz würde sich gleichfalls noch etwas verstärken, wenn man geringe Wärmeverluste und ein Anharmonitätsglied beim Wasserdampf in Rechnung stellen würde. Das Ergebnis erfährt eine besondere Sicherung dadurch, dass Explosion Nr. 72 und 85, die beide zufällig nur um 1° verschiedene Explosionstemperaturen haben, sehr nahe die

[1]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. I, S. 726.

gleiche spezifische Wärme von O_2 liefern, obwohl im ersten Fall 2·8 Mol O_2, im zweiten 1·3 Mol O_2 und Ar überschüssig sind, also andere Verhältnisse vorliegen. Das spricht sehr dafür, dass die Verluste in beiden Fällen sehr klein sind; denn eine Gleichheit grösserer Verlustbeträge wäre bei dem langsameren Tempo der $Ar-O_2$-Explosion nicht verständlich.

Die Wasserdampfdissoziation in $^1/_2 H_2 + OH$.

Eine gewisse Unsicherheit bringt noch das hier besonders grosse Glied D_{H_2O} mit sich, da die Wärmetönung U_2 wie erwähnt in der Literatur mit 128 ± 5 kcal angegeben, von uns aber gleich 124 kcal gesetzt worden ist. Zur Wahl dieses Wertes führte uns der Vergleich der besprochenen O_2-Explosionen (Tabelle 11) mit den Explosionen, die durch viel Ar- und wenig O_2-Überschuss und höhere Explosionstemperaturen gekennzeichnet und in der Tabelle 12 wiedergegeben sind.

Tabelle 12. Explosionen mit Überschuss von viel Ar und wenig O_2 (hohe Explosionstemperatur).

Nr.	Te'	t	Cm_{H_2O}	Cm_{O_2}	x	$\boldsymbol{D}$	$m_{O_2} \cdot D_{NO}$	ΔU(%)
82	2535	23	8·62	6·36	0·072	2·590	0	3·2
83	2711	45	8·76	6·40	0·112	3·803	0·024	−1·6
84	2758	58	8·80	6·40	0·120	4·060	0·063	2·6

Hier spielt die spezifische Wärme des Sauerstoffs wegen dessen geringer Molzahl eine unmerkliche Rolle, dagegen macht das Dissoziationsglied $\boldsymbol{D}$ [Gleichung (2c)] 10·5 bis 18% der ganzen Wärmekapazität aus und beeinflusst die Bilanz entscheidend. Diese Explosionen verliefen etwas langsamer als die in Abh. 4 beschriebenen Explosionen mit Ar- und H_2-Zusatz (Tabelle 7). Daher zeigen sich auch im Mittel grössere, wenige Prozent erreichende Wärmeverluste.

Um den wahrscheinlichsten Wert für die Wärmetönung U_2 der Reaktion $H_2 + 2OH = 2H_2O$ abzuschätzen, haben wir die Versuche Nr. 72 und 85 aus Tabelle 11 und die Versuche der Tabelle 12 mit $U_2 = 120$ und 128 kcal durchgerechnet. Tabelle 13 zeigt das Resultat im Auszug. Mit dem von Bonhoeffer und Reichardt (loc. cit.) angegebenem Mittelwert 128 kcal ergeben sich durchgehend Wärmeverluste, die bei den Explosionen Nr. 82 bis 84 die angesichts des relativ geringen Gesamtüberschusses ganz unwahrscheinliche Höhe von im Mittel 4·4% erreichen würden. Mit 120 kcal treten „Wärmegewinne" auf, die in Nr. 72 und 85 ein enormes Zurückbleiben der

Tabelle 13.

Nr.	ΔU (%)		
	120 kcal	124 kcal	128 kcal
72	− 4·8	− 1·6	0·5
85	− 4·1	− 1·0	1·0
82	0·2	3·2	5·6
83	− 5·5	− 1·6	1·5
84	− 1·6	2·6	6·1

spezifischen Wärme von O_2 unter dem theoretischen Wert bedeuten würden, in Nr. 82 bis 84 aber ganz unerklärlich wären, da hier m_{O_2} sehr klein ist, die übrigen Komponenten (Cm_{H_2O}, Cm_{Ar}, D) aber in anderen Explosionen keine solche Anormalität gezeigt haben. So ergibt sich $U_2 = 124$ kcal als wahrscheinlichster Wert, da er für die O_2-armen Explosionen mässige Wärmeverluste in dem zu erwartenden Betrage, für die O_2-reichen Explosionen ein geringes Zurückbleiben der spezifischen Wärme unter dem theoretischen Wert liefert, wie es auch bei dem verwandten Gase N_2 praktisch unabhängig von dem Wert von U_2 gefunden wurde.

Dass die Explosionsmethode für N_2 und O_2 ein wenig zu kleine spezifische Wärmen liefert, beruht nach den Arbeiten von KNESER[1]), ZENER[2]), EUCKEN, MÜCKE und BECKER[3]) u. a. offenbar darauf, dass die Zeit, in der die Explosionsgase aufgeheizt werden und auf ihrer Maximaltemperatur verharren (0·01 bis 0·002 Sekunden), nicht ausreicht, um die Molekülschwingungen voll anzuregen. Es entspricht den theoretischen Ergebnissen von CAMPBELL, LITTLER und WHITWORTH[4]), dass diese Zeiten ausreichen, um die inneren Freiheitsgrade der leichten Gase H_2 und H_2O praktisch vollständig ins Gleichgewicht mit der Translationsenergie zu setzen, so dass hier fast genau die theoretischen Werte gefunden werden.

Zusammenfassung.

Es wurde der Befund von WOHL und v. ELBE, dass ein Zusatz von Wasserdampf zu H_2—O_2-Knallgas die Wärmeverluste bei der Explosion vermindert, an Explosionen mit H_2-Überschuss bestätigt und dahin ausgedehnt, dass die Verminderung gegenüber „trockenen“

---

[1]) KNESER, Physikal. Z. **32**, 179. 1931. [2]) ZENER, Physic. Rev. (2) **38**, 277. 1931. [3]) EUCKEN, MÜCKE und BECKER, Naturw. **20**, 85. 1932. [4]) CAMPBELL, LITTLER und WHITWORTH, J. chem. Soc. London **1932**, 339.

Explosionen bei Wasserdampfpartialdrucken zwischen 15 und 1·3 mm gleichmässig etwa 2% beträgt. Allerdings sind auch die „feuchten" Explosionen mit H_2-Überschuss und 1 Atm. Anfangsdruck nicht verlustfrei, sondern besitzen Wärmeverluste von noch einmal 2%, die im wesentlichen durch Leitungsabgabe an das in die Explosionsbombe hineinragende Zündungsrohr zustande kommen.

Bei 3 Atm. Anfangsdruck sind die prozentischen Verluste der „feuchten" Explosionen mit H_2-Überschuss so klein geworden, dass sich aus ihnen die spezifische Wärme des Wasserstoffs mit einem Fehler von weniger als 1% gleich dem theoretischen Wert berechnet.

Die „feuchten" Explosionen mit Überschüssen von Ar und wenig H_2, von N_2 und wenig H_2 und von O_2 haben schon bei 1 Atm. Anfangsdruck so geringe prozentische Verluste, dass sie zur Berechnung der spezifischen Wärmen geeignet sind. Während die aus der ersteren Versuchsreihe resultierenden Werte für H_2O entsprechend geringen Wärmeverlusten im Mittel 1% über den theoretischen liegen, findet man aus den beiden folgenden Versuchsreihen für N_2 und O_2 um mehr als 0·7 bzw. mehr als 2·2% zu kleine Werte. Das entspricht den theoretischen Anschauungen, die im Anschluss an die Befunde von Kneser entwickelt wurden. Danach ist es verständlich, dass die Dauer der Explosion nicht ausreicht, um die Schwingungsfreiheitsgrade von N_2 und O_2, wohl aber um die von H_2 und H_2O voll anzuregen.

Die Durchrechnung der Explosionen erfolgte mit einer Wärmetönung von -124 kcal für die Reaktion $2H_2O = H_2 + 2OH$. Dieser Wert ist wahrscheinlicher als der von Bonhoeffer und Reichardt — mit einem Fehler von ± 5 kcal — angegebene Mittelwert von 128 kcal, weil eine Versuchsreihe mit wenig O_2-Überschuss, in der die genannte Reaktion die Wärmekapazität stark beeinflusst, mit dem letzteren Wert Wärmeverluste von unwahrscheinlicher Höhe zeigen würde, während der Wert 124 kcal ein geschlossenes und plausibles Bild sämtlicher Versuchsresultate liefert.

Die Explosionen mit O_2-Überschuss verliefen bei einem bestimmten hohen Sauerstoffballast und entsprechend niedriger Explosionstemperatur äusserst brisant, während mit grösseren und kleineren O_2-Zusätzen der Ablauf normal war.

Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit von Chloralkylen mit Natriumdampf.

Von

H. v. Hartel, N. Meer und M. Polanyi.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 7. 32.)

Eine eingehendere Prüfung der Diffusionsmethode zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Gasreaktionen von Natriumdampf ergibt, dass die Absolutwerte der Geschwindigkeitskonstanten, die die Methode liefert, noch sehr ungenau sind. Wir haben daher, um uns vorläufig zu orientieren, die Methode zu einer vergleichenden Untersuchung verschiedener Reihen systematisch abgestufter Verbindungen benutzt. Der Einfluss der Konstitution auf das Reaktionsvermögen im Bereich des untersuchten Materials prägt sich in einfachen und eindeutigen Gesetzmässigkeiten aus.

Durch eine neue Methode zur Prüfung von Atomreaktionen, insbesondere des Natriumdampfes, wurde in einer früheren Arbeit[1]) eine Reihe gesetzmässig abgestufter Gasreaktionen von Natriumdampf mit organischen Halogenverbindungen gefunden. Wir wollen diese Ergebnisse hier weiter ausbauen und zu einer systematischen Erfassung all jener Chloralkyle ausdehnen, die flüchtig genug sind, um mit der neuen Methode in ihrer gegenwärtigen Form untersucht zu werden.

Die Ergebnisse, über die wir berichten werden, tragen insofern nur einen vorläufigen Charakter, als wir uns begnügen mussten, die Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen und das Mass der Abstufung annähernd zu bestimmen. Zu dieser vorläufigen Einschränkung des Arbeitszieles sind wir durch die nachfolgend mitgeteilten Vorversuche veranlasst worden, durch die sich erwies, dass die Messungen des Absolutwertes der Reaktionsgeschwindigkeit noch nicht genügend gesichert sind.

Von den verschiedenen Halogenalkylen haben wir deshalb die Chlorverbindungen gewählt, weil die frühere Arbeit gezeigt hat, dass die Jod- und die Bromalkyle so schnell reagieren, dass man die Geschwindigkeit kaum mehr erfassen kann, während andererseits

[1]) H. v. Hartel und M. Polanyi, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 97. 1930.

die Fluorverbindungen ein zu geringes Reaktionsvermögen haben, um gut messbar zu sein. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Chlorverbindungen liegen dagegen gerade in dem Grössenbereich, der von der Methode am besten erfasst wird. Auch zeigten die Chloralkyle in den orientierenden Versuchen der früheren Arbeit Verschiedenheiten ihrer Reaktionsgeschwindigkeit, die sich über etwa drei Zehnerpotenzen erstrecken, so dass hier ein weites Feld für gesetzmässige Abstufungen gelegen sein mochte.

Die Angliederung der gewonnenen Resultate an die früheren organisch-chemischen Erfahrungen konnte natürlich nicht ohne einen Versuch neuer Durchdringung derselben nach den uns leitenden Gesichtspunkten ausgeführt werden. Die diesbezüglichen Untersuchungen bilden den Inhalt der folgenden Mitteilung.

Technische Vorbemerkungen.

1. Apparat.

Unsere Apparatur unterscheidet sich, wie aus Fig. 1 ersichtlich, von der früher verwendeten in zweierlei Hinsicht, nämlich:

Durch die Anwendung des Puffervolumens P, um die Drucksteigerung, die bei Einströmung der Halogenverbindung durch die Vermehrung der Gasmenge in der abgeschlossenen Apparatur verursacht wird, in mässigen Grenzen zu halten, und durch die Anordnung eines besonderen Mc Leods M_4 an dem Reaktionsrohr G selbst zur Messung des Gesamtdruckes. Bei dieser Bestimmungsweise wurde der Gesamtdruck merklich höher gefunden als der Wert, den die früher angewandte Bestimmungsmethode ergeben hatte.

2. Eichversuche.

Zur Berechnung der Partialdrucke im Reaktionsraume muss man die Zirkulationsgeschwindigkeit des Trägergases und die Menge des in der Zeiteinheit in den Reaktionsraum eintretenden Halogenalkyls (*Hl*) kennen. Ferner ist zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante die Kenntnis der Diffusionskonstante δ des Natriumdampfes in dem *Hl*-Trägergasgemisch erforderlich. Zur Bestimmung dieser Werte wurden die folgenden Eichversuche vorgenommen:

Zirkulationsgeschwindigkeit. Zu diesem Punkte wurden die Abmessungen der Strömungskapillare K_1 durch Auskalibrieren mit Quecksilber zu 4·17 mm Durchmesser und 39 mm Länge bestimmt und aus diesen Daten nach dem Poiseuilleschen Gesetz der Strömungswiderstand von K_1 zu $2{\cdot}60 \cdot 10^{14}\, \eta$ CGS-Einheiten (also für $H_2 : 2{\cdot}27 \cdot 10^9$, für $N_2 : 4{\cdot}50 \cdot 10^9$ CGS-Einheiten) berechnet. Da anderweitige Messungen, die gleichzeitig im Institut ausgeführt wurden, den Nachweis erbrachten, dass für diese Art Kapillaren innerhalb unseres Versuchsbereichs das Poiseuillesche Gesetz gültig ist, haben wir auch in unsere Berechnungen die auf diese Weise festgestellte Widerstandsgrösse eingeführt, mit der die Zirkulationsmengen in Mol/sec aus den an dem Doppel-Mc Leod abgelesenen Drucken unmittelbar berechnet worden sind.

Messungen des Stromes der Halogenverbindung (*Hl*). Demgegenüber stellte sich bei Nachprüfung des Poiseuilleschen Gesetzes für die Halogenkapillare K_2 eine so erhebliche Abweichung von diesem Gesetz heraus, dass der Zusammenhang zwischen Druck und Strom empirisch festgesetzt werden musste. Zu diesem Zweck wurden einerseits Blindversuche ausgeführt, bei denen der Halogenstrom durch Ausfrieren bestimmt wurde. Andererseits wurden Messungen in einer besonderen Apparatur in der Weise vorgenommen, dass der zeitliche Druckabfall in einer Kugel verfolgt wurde, aus der die betreffende Halogenverbindung durch die zu eichende Kapillare in ein Ausfriergefäss (in dem ein Gegendruck von einigen Millimetern aufrecht erhalten wurde) ausströmte. In dieser letzteren Art haben wir

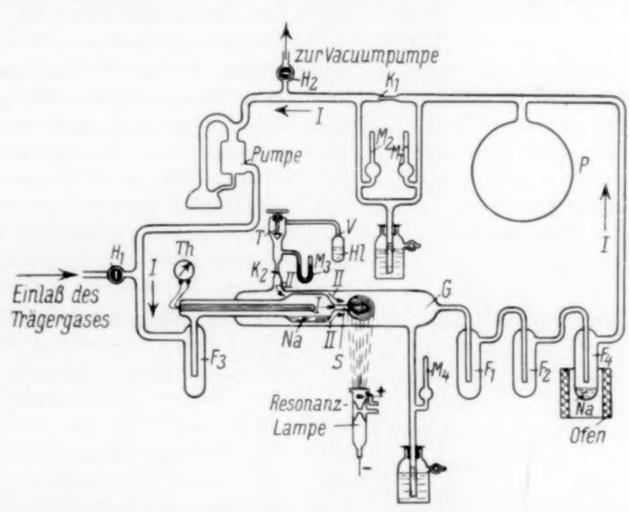


Fig. 1. Schematische Skizze der verwendeten Apparatur. Aus dem Natriumbehälter Na wird mit Hilfe eines Trägergases *Na*-Dampf durch die Düse S in den elektrisch geheizten Reaktionsraum G eingeblasen, der von einem Gemisch der organischen Halogenverbindung mit dem Trägergas erfüllt ist, und es wird die Eindringungstiefe des *Na*-Dampfes in den Reaktionsraum beobachtet. Der *Na*-Dampf wird mit Hilfe einer *Na*-Dampf-Resonanzlampe sichtbar gemacht. Die Halogenverbindung Hl strömt aus dem Behälter V durch das Absperrventil T und die Kapillare K_2 in Richtung der Pfeile II, während das Trägergas durch eine Quecksilberdiffusionspumpe in der Richtung der Pfeile I im Umlauf erhalten wird. Die Zirkulationsgeschwindigkeit wird mit Hilfe der Kapillare K_1 und des Doppel-McLeods M_1—M_2 bestimmt, das Manometer M_3 dient zur Messung des Hl-Druckes vor der Kapillare K_2, das McLeod M_4 zur Messung des Gesamtdruckes im Reaktionsraum. F_1, F_2, F_3 sind Ausfriergefässe, F_4 ist eine mit geheiztem Natrium beschickte Falle, die zur vollständigen Reinigung des Trägergases von *Hl*-Dampfspuren dient. Die Kugel P (von etwa 15 Liter Inhalt) dient zur Schaffung eines Puffervolumens (von etwa dem 10fachen Inhalt des übrigen Apparaturvolumens). Die Temperatur des *Na*-Dampfes wird durch das Thermoelement Th gemessen. Das Trägergas wird durch den Hahn H_1 in die Apparatur hineingelassen.

die Kapillare K_2 geeicht mit Methylchlorid, Äthylchlorid, prim. und sek. Propylchlorid, iso-Butylchlorid, wobei mit jeder Substanz mehrere Messreihen aufgenommen wurden. Der zeitliche Verlauf des Druckes in der Kugel während der Ausströmung ist für das Beispiel des sek. Propylchlorids in Fig. 2 dargestellt. Man sieht, dass die drei Messreihen in guter Übereinstimmung stehen. Es zeigte sich ferner, dass auch die Kurven für die verschiedenen geprüften Substanzen sehr wenig voneinander abweichen[1]). Es konnte deshalb davon abgesehen werden, diese Messungen auf die grosse Zahl der übrigen zu den Hauptversuchen verwandten Substanzen auszudehnen, vielmehr wurde dieselbe Kurvenform auch für diese als gültig angenommen. Dies erscheint um so eher zulässig, als diese Substanzen, wie nachfolgend ersichtlich sein wird, nur für solche Versuchsreihen verwendet worden sind, bei denen es lediglich auf die Bestimmung der Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeiten ankam. Wenn nun aber aus den angeführten Messungen bereits hervorgeht, dass bei den Gliedern der homologen Reihe die gleiche Kurve für den zeitlichen Verlauf des Ausströmungsdruckes gilt, so kann dies erst recht für die verschiedenen Isomeren, auf deren Vergleich es uns später ankommen wird, angenommen werden. Der gleichartige Verlauf der Strömungskurven bei Isomeren ist auch bereits durch das vorstehende Versuchsmaterial experimentell belegt.

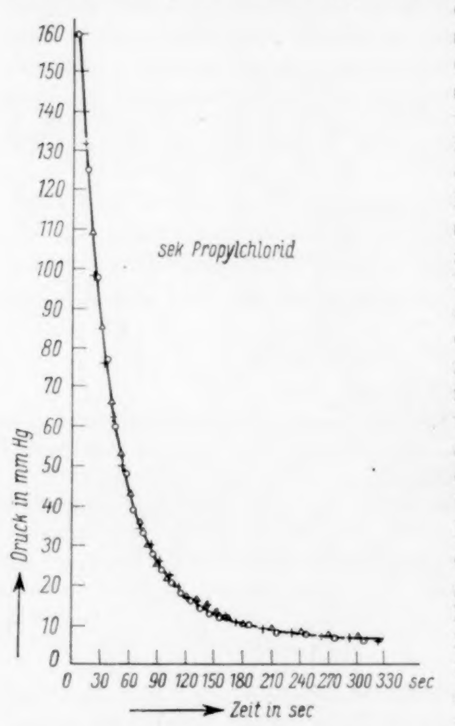


Fig. 2. Abhängigkeit des Druckes von der Zeit in einer Kugel während der Ausströmung von sek. Propylchlorid durch die zu eichende Kapillare in ein Ausfriergefäss, in dem ein konstanter Gegendruck von 3 mm aufrecht erhalten wurde.

Weitere experimentelle Stützen haben die oben erwähnten Blindversuche erbracht, die wir hier nicht im einzelnen anführen. Sie enthalten Messungen über Äthylchlorid, norm. Propylchlorid, norm., iso- und sek. Butylchlorid, Methylenchlorid, Äthylenchlorid und Chloroform, welche die Zulässigkeit der Annahme erhärten, dass bei allen derartigen Stoffen die Strömungskurven innerhalb der Grenzen, die für unsere Schlussfolgerungen massgebend sind, übereinstimmen.

---

[1]) Nur bei iso-Butylchlorid zeigt sich in hohen Druckbereichen eine merkliche Abweichung, von deren Berücksichtigung abgesehen werden kann, weil mit iso-Butylchlorid in diesen Druckbereichen keine Versuche angestellt wurden.

Aus der in Fig. 2 gezeigten Kurve des zeitlichen Druckabfalls ist die sekundlich durch die Kapillare K_2 strömende *Hl*-Menge als Funktion des Druckes durch graphische Differentiation bestimmt worden.

3. Diffusionskonstante des Natriumdampfes.

Zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ist die Kenntnis der Diffusionskonstante des Natriumdampfes im *Hl*-Trägergasgemisch erforderlich. Hierfür hatten v. Hartel und Polanyi[1]) zunächst die Werte eingesetzt, die sich nach der Mischungsregel aus den Diffusionskonstanten des Natriumdampfes in reinen Gasen ergeben würden. Es zeigte sich jedoch bei Vorversuchen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit an elementaren Gasgemischen (H_2—N_2, H_2—Ar) vorgenommen wurden, dass der Gang der Diffusionskonstanten als Funktion der Konzentration von der Mischungsregel so weit abweicht, dass eine experimentelle Klärung dieses Punktes geboten erschien. Allerdings musste auf eine experimentelle Untersuchung an den in Betracht kommenden Gemischen selbst wegen ihres Reaktionsvermögens verzichtet werden. Es blieb daher nur übrig, die Versuche gewissermassen modellmässig mit Gasgemischen durchzuführen, welche als Modellsubstanz an Stelle der Halogenalkyle ein anderes, nicht reaktionsfähiges Gas enthalten, von dem angenommen werden kann, dass es hinsichtlich seines Einflusses auf das Diffusionsvermögen den zu untersuchenden Halogenalkylen sehr nahe-

Tabelle 1. Versuche zur Bestimmung der Diffusionskonstante von *Na*-Dampf in reinen Gasen.

Gas	Versuchsdauer t in sec	Gesamtdruck p_{ges} mm *Hg*	Rohrtemperatur T °K	*Na*-Temperatur T_{Na} °K	*Na*-Sättigungsdruck p_s mm *Hg*	Diffusionsstrecke l cm	Rohrquerschnitt q cm²	Hindurchdiffundierte *Na*-Menge M Mol · 10^4	Diffusionskonstante bei T °K und 760 mm *Hg* D cm²/sec	
									Einzelwert	Mittel
H_2	1362	0·90	653	634	0.119	40·0	5·92	18·15	3·43	
	1767	1·10	655	634	0·119	41·7	6·38	16·80	3·06	
	1984	1·43	655	639	0·138	41·5	6·15	15·60	2·86	
	1481	1·26	655	642	0·151	41·6	6·38	14·50	3·32	3·14
He	1572	1·39	653	641	0·147	41·4	6·15	10·85	2·26	
	1798	1·40	653	644	0·161	41·5	6·15	13·45	2·25	
	2138	1·33	655	645	0·166	41·2	6·15	15·65	2·01	2·17
N_2	2619	1·35	655	643	0·156	41·3	6·15	7·80	0·88	
	2550	1·32	654	641	0·147	41·9	6·38	8·50	0·94	0·91
Ar	4247	1·44	653	636	0·127	41·7	6·38	9·40	0·89	
	3550	1·48	655	636	0·127	41·7	6·15	7·50	0·88	0·88
C_5H_{12}	4450	1·03	655	639	0·138	41·9	6·15	3·35	0·20	
	4579	1·09	655	643	0·156	42·3	6·30	4·80	0·25	
	5017	1·30	655	643	0·156	41·8	6·15	4·40	0·24	0·23

[1]) v. Hartel und M. Polanyi, loc. cit., S. 109.

kommt. Es muss demnach als Modellsubstanz ein solches Gas gewählt werden, dessen Atomzahl und Molekulargewicht in der gleichen Grössenordnung liegen, wie die der überwiegenden Menge der zu untersuchenden Halogenalkyle. Unter diesem Gesichtspunkt haben wir als Modellsubstanz Pentan gewählt.

Gemessen wurden zunächst in einer Serie paralleler Versuche die Diffusionskonstanten von *Na* in folgenden reinen Gasen: H_2, *He*, N_2, *Ar* und Pentan (Tabelle 1).

Hierauf wurden mehrere Versuchsreihen mit Gasgemischen durchgeführt, um die Frage zu klären, in welcher Weise die Diffusionskonstante des *Na*-Dampfes in einem Gasgemisch von der Konzentration abhängt. Zunächst wurde hierbei eine Serie von Diffusionsversuchen mit H_2—N_2-Gemischen durchgeführt, und zwar bei

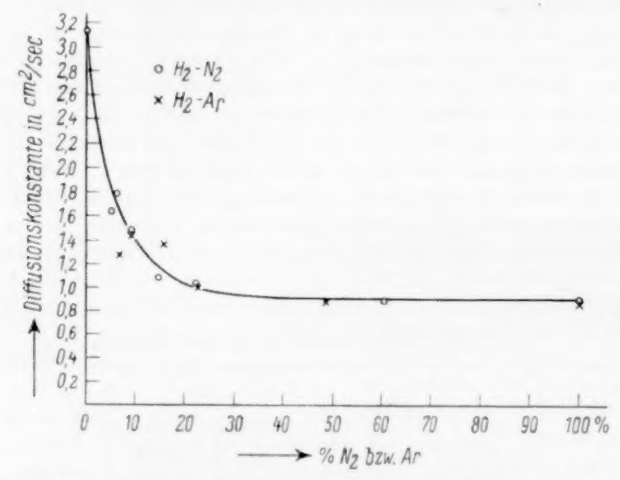


Fig. 3. Die Diffusionskonstante des *Na*-Dampfes in H_2—N_2- und H_2—*Ar*-Gemischen bei 760 mm *Hg* und 655° abs. in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Gemisches.

einer solchen Anzahl von Konzentrationen, dass ein ausreichender Überblick über den Verlauf der Diffusionskonstanten über den gesamten Konzentrationsbereich erhalten wurde (Fig. 3). In einer weiteren Messreihe wurde die Diffusion in H_2—*Ar*-Gemischen untersucht. Dabei wurde nur eine geringere Zahl von Messpunkten aufgenommen, weil sich alsbald eine weitgehende Übereinstimmung mit dem Diffusionsverlauf in H_2—N_2-Gemischen ergab (Fig. 3), die ja auf Grund des fast völligen Zusammenfallens der Diffusionskonstanten in reinem N_2 und *Ar* zu erwarten war. Schliesslich wurde der Verlauf der Diffusionskonstanten in den beiden Gemischen H_2—Pentan und N_2—Pentan über den ganzen Konzentrationsbereich hin festgestellt (Fig. 4).

Die Diffusionsversuche wurden in der Weise durchgeführt, dass man ein geheiztes Rohr, welches von dem zu untersuchenden Gasgemisch erfüllt war, stationär von *Na*-Dampf durchströmen liess, der am Ende der Diffusionsstrecke ausgefroren wurde. Aus den Versuchsdaten konnte die Diffusionskonstante mittels des ersten Fickschen Gesetzes berechnet werden.

Die Apparatur ist in Fig. 5 wiedergegeben. Das Diffusionsrohr **R** ist mit einer Heizwicklung **W** versehen, die durch die Klemmen **A**, **B**, **C** und **D** in drei Teile unterteilt ist, so dass die drei Abschnitte **II**, **III** und **IV** des Rohres unabhängig

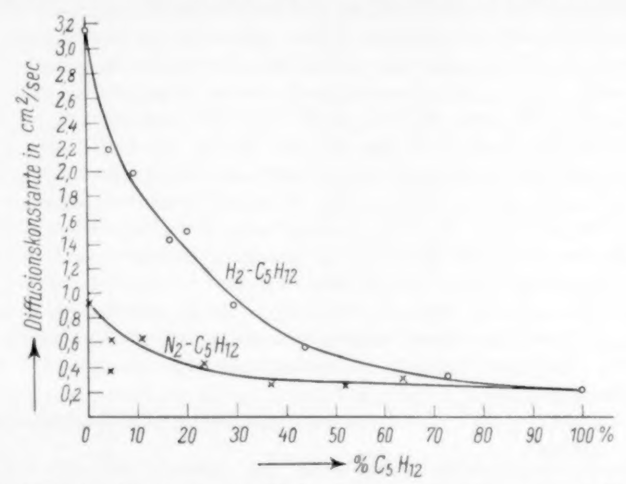


Fig. 4. Die Diffusionskonstante des *Na*-Dampfes in H_2—Pentan- und N_2—Pentan-Gemischen bei 760 mm *Hg* und 655° abs. in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Gemisches.

voneinander geheizt werden können. Das eine Ende des Rohres trägt einen abnehmbaren Ofen **E**, das andere Ende ist über ein Ausfriergefäss **F** und den Hahn **H** mit der Diffusionspumpe verbunden. Das vom Ausfriergefäss zum Hahn H_1 führende

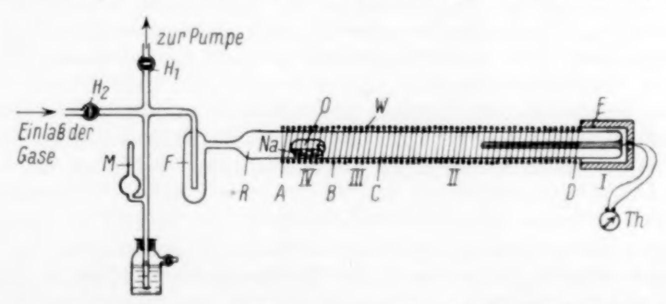


Fig. 5. Versuchsanordnung zur Bestimmung der Diffusionskonstante des *Na*-Dampfes in reinen Gasen und Gasgemischen.

Rohr trägt den Einlasshahn H_2, der zum Einlassen des Gases dient. In dem Abschnitt **IV** des Rohres ist ein Natriumgefäss **O** angeordnet, welches so gestaltet ist, dass flüssiges Natrium nicht herausspritzen kann. Zur Temperaturmessung dient ein Thermoelement **Th**, zur Druckmessung ist das Mc Leod **M** vorgesehen.

Zum Versuch wurde zunächst das Rohr ausgepumpt, wobei der Ofen E und die gesamte Heizwicklung W auf etwa 400° C geheizt wurden. Hierauf wurde der Ofen E entfernt und der Teil I des Rohres gekühlt, so dass sich das aus dem Gefäss O herausdestillierte *Na* dort niederschlug. Nun wurde die Heizung des Rohrstückes IV abgeschaltet und nach dem Erkalten dieses Teiles die Pumpe abgesperrt. Hierauf wurden durch den Hahn H_2 die Gase eingelassen, für welche die Diffusionskonstante gemessen werden sollte. Dann wurde das Rohrstück I mittels des Ofens E auf die Temperatur T_{Na} (360° bis 370° C) geheizt und das Rohrstück II auf eine etwas höhere Temperatur T (380° bis 382° C) einreguliert. Nach einer zur Herstellung des stationären Zustandes ausreichenden Zeitspanne wurde die Heizung des Rohrstückes III abgeschaltet und III mittels Pressluft rasch abgekühlt, womit der eigentliche Diffusionsversuch seinen Anfang nahm. Der Natriumdampf diffundierte nun eine Zeitlang stationär durch das Rohrstück II hindurch und schlug sich im vorderen Teil von III nieder, der Niederschlag war an der Heizungsgrenze scharf abgegrenzt. Nach Bildung einer hinreichenden Kondensatmenge wurden alle Heizungen abgeschaltet, der Ofen E abgezogen und die Rohrstücke I und II mit Pressluft gekühlt. Die im Rohrstück III niedergeschlagene *Na*-Menge wurde durch Titration bestimmt.

Die Auswertung der Diffusionsversuche erfolgte auf Grundlage des ersten Fickschen Gesetzes:

$$\frac{dm}{dt} = Dq\frac{dc}{dx}, \tag{1}$$

worin bedeuten: m die in der Zeit t durch das Rohr hindurchgeströmte Menge eines Partners, q den Querschnitt des Rohres, c die Konzentration dieses Partners im Abstand x, D die Diffusionskonstante. Aus Gleichung (1) folgt unter Berücksichtigung der Rückdiffusion nach Stefan und Winckelmann[1]) durch Integration:

$$D = \frac{Ml}{c_g q t} \cdot \frac{1}{\ln\left(\frac{c_g}{c_g - c_s}\right)}, \tag{2}$$

worin bedeuten: M die in der Versuchszeit t hindurchdiffundierte *Na*-Menge, c_s die Sättigungskonzentration des *Na* im Rohrteil I, c_g die Gesamtkonzentration, l die Länge der Diffusionsstrecke.

Von den Grössen der Gleichung (2) werden beim Versuch unmittelbar bestimmt: M (durch Titrieren mit $^1/_{10}$ norm. H_2SO_4), T (durch Ablesung am Thermoelement Th), c_g (durch Ablesung des Druckes am Mc Leod M) und die Versuchsdauer t. Der Sättigungsdruck des *Na*-Dampfes wurde gemäss der Temperatur T_{Na} aus der Natriumdampfdruckkurve von Ladenburg und Thiele[2]) entnommen. Als Länge l der Diffusionsstrecke wurde der Abstand der beiden dem Rohrstück II zugekehrten scharfen Begrenzungen der *Na*-Niederschläge in den beiden Rohrstücken I und III eingesetzt.

Der auffälligste Zug der Kurven des Diffusionsverlaufs in Gemischen ist der starke Einfluss kleiner Zusätze des schweren Gases zu dem leichteren. Während die Diffusionskonstante in reinem Stickstoff etwa ein Viertel des Wertes in reinem

---

[1]) Siehe z. B. K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 2. Aufl., Bd. II, S. 617. Ferdinand Enke, Stuttgart 1928. [2]) R. Ladenburg und Thiele, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 161. 1930.

Wasserstoff beträgt, erniedrigt ein Zusatz von 10% N_2 zu H_2 die Diffusionskonstante auf 40% des für reinen H_2 geltenden Wertes. Ein ähnlicher Effekt zeigt sich, wenn auch in weniger starkem Masse, bei Zumischung von Pentan zu Wasserstoff. Hier liegt der Wert für reines Pentan bei 6·7% des H_2-Wertes, durch 10% Pentanzusatz zum H_2 wird die Diffusionskonstante auf etwa 60% des H_2-Wertes erniedrigt. Man erkennt also eine sehr erhebliche Abweichung von der Mischungsregel, die zwar zunächst nicht in Form eines gesetzmässigen Zusammenhanges gefasst werden kann, die aber klar genug zutage tritt, um als Grundlage zur Abschätzung des Ganges der Diffusionskonstante in den zu betrachtenden Gasgemischen in Abhängigkeit von der Konzentration zu dienen. Die Gründe, aus denen wir die mit Pentan als Mischungspartner gewonnenen Resultate auf Gemische von Halogenalkylen glauben anwenden zu können, haben wir bereits oben auf S. **144** dargelegt. Aus den aus der Literatur bekannten Beobachtungen über das Diffusionsvermögen verschiedener organischer Körper (hauptsächlich Alkohole, Säuren, Ester) erscheint es auch zulässig, anzunehmen, dass die Diffusionskonstanten in den reinen Halogenalkylen für die im folgenden zu untersuchenden isomeren Körper nicht zu weit auseinander liegen. Auf die möglichen Einflüsse, die bei homologen Körpern die Verschiedenheit der Diffusionskonstanten auf unsere Schlussfolgerungen haben könnte, wird an entsprechender Stelle später noch einzugehen sein.

4. Versuche zur Bestimmung der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten.

Unter Verwendung der verbesserten Apparatur und der auf obige Weise ermittelten Eich- und Diffusionskonstanten sind Messungen an Methylchlorid, Äthylchlorid, norm. und sek. Propylchlorid, Allylchlorid und iso-Butylchlorid zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ausgeführt worden. Als Trägergas ist sowohl Wasserstoff als auch Stickstoff jeweils bei etwa drei verschiedenen Drucken von 1 bis 5 mm angewendet und bei jedem Druck vier bis fünf Flammendurchmesser gemessen worden.

Die Ergebnisse zeigten einen von den Bedingungen abhängigen Gang, den wir noch nicht aufzuklären vermochten. Über diese Unstimmigkeiten wollen wir uns jedoch hier nicht auslassen, da die Bearbeitung der Methode im Institut weiter geht und bald abschliessende Resultate zu bringen verspricht. Wir haben in der vorliegenden Arbeit zunächst unter Verzicht auf die Absolutwerte uns darauf beschränkt, die Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeiten und nur annähernd das Mass der Abstufung in dieser Reihenfolge festzustellen.

5. Präparatives.

Es wurden folgende Chlorverbindungen untersucht: Methylchlorid, Äthylchlorid, norm. und sek. Propylchlorid, norm., iso-, sek. und tert. Butylchlorid, norm. und tert. Amylchlorid, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, 1,1- und 1,2-Dichloräthan, 1,1-, 1,2-, 2,2- und 1,3-Dichlorpropan, Vinylchlorid, 2-Chlorpropylen, Allylchlorid, cis- und trans-Dichloräthylen, Monochloraceton und Acetylchlorid.

Von den Präparaten waren Äthylchlorid, norm. Propylchlorid, iso-Butylchlorid, iso- und tert. Amylchlorid, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, 1,2-Dichloräthan, Allylchlorid, Chloraceton und Acetylchlorid Kahlbaum-Fabrikate, 1,1-Dichloräthan de Haen-Präparat. Cis- und trans-Dichloräthylen

wurden uns von Herrn Prof. L. Ebert, Würzburg, in liebenswürdiger Weise überlassen.

Die anderen Verbindungen wurden in folgender Weise dargestellt:

Methylchlorid nach Groves[1]) durch Einleiten von HCl-Gas in die siedende Lösung von 1 Teil $ZnCl_2$ in 2 Teilen Methanol.

Norm. Butylchlorid[2]), norm. Amylchlorid[3]), sek. Propylchlorid[4]), sek. Butylchlorid[5]), tert. Butylchlorid[6]) und 1,3-Dichlorpropan[7]) nach Linnemann bzw. Lieben und Rossi durch Sättigen der entsprechenden Alkohole mit HCl-Gas in der Kälte und Erhitzen der Lösung in abgeschmolzenen Röhren mehrere Stunden lang auf 100°.

Das 1,1-Dichlorpropan nach Reboul[8]) durch Zutropfenlassen von Propionaldehyd zu PCl_5 unter Eiskühlung und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser.

Das 2,2-Dichlorpropan in ähnlicher Weise nach Friedel und Ladenburg[9]) aus Aceton und PCl_5. Als Nebenprodukt entsteht dabei 2-Chlorpropylen, das aus den entweichenden Gasen in der Kältemischung (Aceton—Kohlensäure) auskondensiert wird.

Das 1,2-Dichlorpropan wurde nach V. Meyer und Müller[10]) durch gelindes Erwärmen einer Mischung von norm. Propylchlorid und $SbCl_5$ und Zersetzung des Reaktionsprodukts dargestellt.

Schliesslich wurde das Vinylchlorid nach Ostromysslensky[11]) gewonnen, indem 1,2-Dichloräthan mit alkoholischer KOH destilliert und das entweichende Gas in der Kälte auskondensiert wurde.

Die so dargestellten Produkte wurden gewaschen, getrocknet und zweimal fraktioniert. Unmittelbar vor der Verwendung wurden sämtliche Substanzen noch einmal mit Soda und Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und fraktioniert, wobei nur die mittlere, bei konstanter Temperatur übergehende Fraktion zu den Hauptversuchen verwendet wurde.

Vergleich des Reaktionsvermögens der verschiedenen Chloralkyle.

Die Schwierigkeit einer ausreichend genauen Bestimmung der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit durch die Methode von v. Hartel und Polanyi beruht darauf, dass in jedem Versuch eine erhebliche Zahl von experimentell und rechnerisch schwer übersehbaren Faktoren eingeht. Es erschien uns daher unbedenklich, die Methode zum Vergleich zweier Substanzen anzuwenden, die unter gleichen

1) Groves, Lieb. Ann. **174**, 378. 1874. 2) Lieben und Rossi, Lieb. Ann. **161**, 197. 1872. 3) Lieben und Rossi, Lieb. Ann. **159**, 72. 1872. 4) Linnemann, Lieb. Ann. **136**, 41. 1865. 5) Estreicher, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 438. 1900. 6) Schramm, Monatsh. Ch. **9**, 619. 1889. 7) Reboul, Ann. Chim. (5) **14**, 493. 1878. 8) Reboul, Ann. Chim. (5) **14**, 458. 1878. 9) Friedel, Lieb. Ann. **112**, 236. 1859. Friedel und Ladenburg, Lieb. Ann. **142**, 315. 1867. 10) V. Meyer und Müller, J. pr. Ch. (2) **46**, 176. 1892. 11) Ostromysslensky, Chem. Ztrblt. **1923**, IV, 606.

Bedingungen eingeführt werden. Zu dem Zwecke wurden vor der Kapillare K_2 (siehe Fig. 1) zwei fettlose Nickelventile angeordnet, mit deren Hilfe man in der Lage war, ohne Änderung der Strömung des Trägergases, abwechselnd die zu vergleichenden Halogenverbindungen in den Reaktionsraum einzulassen.

Der Vergleich wurde dann in folgender Weise ausgeführt: Zuerst wurde die eine Chlorverbindung eingelassen in einen Strom, der so geregelt wurde, dass eine 2 cm grosse Flamme entstand. Nach Ablesung der Grösse dieses Stromes wurde er so weit abgedrosselt, dass die Flamme sich auf die Grösse von 2·5 cm einstellte. Nach Feststellung des hierzu nötigen Stromes wurde die erste Substanz völlig abgeschlossen und so lange gewartet, bis der Natriumdampf den Reaktionsraum wieder ganz ausfüllte, sodann wurde der ganze Vorgang mit der zweiten Chlorverbindung durchgeführt. Diese Versuche wurden wechselweise mehrmals wiederholt, wobei immer gut reproduzierbare Werte erhalten wurden[1]).

Als Trägergas wurde im allgemeinen N_2 verwendet, nur in jenen Fällen diente H_2 als Trägergas, in denen (infolge des grossen Reaktionsvermögens der betreffenden Substanz) in N_2 ein so geringer Partialdruck zur Einstellung der Flamme notwendig gewesen wäre, dass man ihn nicht genau genug hätte messen können.

Auf diese Weise wurden mehrere Reihen von organischen Chlorverbindungen untersucht, und zwar wurden sowohl die Glieder einer Anzahl von homologen als auch isomeren Reihen untereinander, ferner eine Anzahl von ungesättigten Verbindungen und von Sauerstoffderivaten mit den zugehörigen Chloralkylen verglichen. Dabei wurden in jeder Reihe, innerhalb deren die Abstufung der Reaktionsträgheit untersucht werden sollte, jede Substanz mit ihren Nachbarn immer unmittelbar verglichen. Eine Ausnahme bilden nur die Vergleiche von Chloraceton und Acetylchlorid mit den entsprechenden sauerstofffreien Verbindungen, wo die Vorversuche so grosse Unterschiede ergaben, dass von einem unmittelbaren Vergleich abgesehen werden konnte.

Die Ergebnisse der Messungen nebst dem durchschnittlichen Partialdruck der Chlorverbindung finden sich in der Tabelle 2.

[1]) Der Versuch wird von 2 Personen durchgeführt: der eine beobachtet die Flamme, der andere regelt und misst den Halogenstrom. Durch diese Teilung wird die Möglichkeit einer Selbsttäuschung bei Ablesung der Flammengrösse vermieden.

Tabelle 2.

Messungen zur Bestimmung der Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeiten der Reaktion von *Na*-Dampf mit organischen Chlorverbindungen bei 275° C.

Chlorverbindung	Art des Trägergases	Einströmungsdruck des *Na*-Dampfes p_{Na} . mm $Hg \cdot 10^3$	Gesamtdruck im Rohr p_{ges} mm *Hg*	Zirkulationsgeschwindigkeit des Trägergases n_{Tr} Mol/sec · 10^8	Flammendurchmesser *D* cm	Einströmende „*Hl*"-Menge n_{Hl} Mol/sec · 10^8	Partialdruck des „*Hl*"-Gases p_{Hl} mm *Hg*
Methylchlorid	N_2	2·6	3·40	7800	2·0	5600	1·42
			3·40	7800	2·5	3200	0·99
Äthylchlorid			3·40	7800	2·0	3350	1·01
			3·40	7800	2·5	1750	0·62
Methylchlorid			3·40	7800	2·0	5700	1·43
			3·40	7800	2·5	3350	1·01
Äthylchlorid			3·40	7800	2·0	3200	0·99
			3·40	7800	2·5	1650	0·59
Äthylchlorid	N_2	2·6	3·30	7300	2·0	3200	1·00
			3·20	7300	2·5	1750	0·62
norm. Propylchlorid .			3·30	7300	2·0	1950	0·69
			3·20	7300	2·5	1200	0·45
Äthylchlorid			3·30	7300	2·0	3200	1·00
			3·30	7300	2·5	1750	0·63
norm. Propylchlorid .			3·30	7300	2·0	2100	0·73
			3·20	7300	2·5	1300	0·48
norm. Propylchlorid .	N_2	2·7	3·20	5450	2·0	2050	0·87
			3·20	5450	2·5	1300	0·62
norm. Butylchlorid . .			3·20	5450	2·0	1400	0·65
			3·20	5450	2·5	800	0·41
norm. Propylchlorid .			3·20	5450	2·0	2150	0·90
			3·20	5450	2·5	1350	0·63
norm. Butylchlorid . .			3·20	5450	2·0	1300	0·62
			3·20	5450	2·5	800	0·41
norm. Butylchlorid . .	N_2	2·7	3·15	8200	2·0	1600	0·52
			3·15	8200	2·5	800	0·28
norm. Amylchlorid . .			3·20	8200	2·0	950	0·33
			3·20	8200	2·5	600	0·22
norm. Butylchlorid . .			3·20	8200	2·0	1450	0·49
			3·20	8200	2·5	800	0·29
norm. Amylchlorid . .			3·20	8200	2·0	1000	0·35
			3·20	8200	2·5	600	0·22

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Chlorverbindung	Art des Trägergases	Einströmungsdruck des *Na*-Dampfes p_{Na} mm *Hg*·10³	Gesamtdruck im Rohr p_{ges} mm *Hg*	Zirkulationsgeschwindigkeit des Trägergases n_{Tr} Mol/sec·10⁸	Flammendurchmesser *D* cm	Einströmende „*Hl*"-Menge n_{Hl} Mol/sec·10⁸	Partialdruck des „*Hl*"-Gases p_{Hl} mm *Hg*
sek. Propylchlorid	N_2	2·8	3·20	6400	2·0	1750	0·69
			3·20	6400	2·5	1100	0·47
sek. Butylchlorid			3·20	6400	2·0	1100	0·47
			3·20	6400	2·5	720	0·32
sek. Propylchlorid			3·20	6400	2·0	1680	0·67
			3·20	6400	2·5	1000	0·43
sek. Butylchlorid			3·20	6400	2·0	980	0·43
			3·20	6400	2·5	700	0·31
tert. Butylchlorid	N_2	2·7	3·20	7800	2·0	500	0·19
			3·20	7800	2·5	200	0·08
tert. Amylchlorid			3·20	7800	2·0	200	0·08
			3·20	7800	2·5	100	0·04
tert. Butylchlorid			3·20	7800	2·0	460	0·18
			3·25	7800	2·5	280	0·11
tert. Amylchlorid			3·25	7800	2·0	200	0·08
			3·25	7800	2·5	100	0·04
Methylenchlorid	H_2	2·7	2·00	6500	2·0	800	0·22
			2·00	6500	2·5	300	0·09
1,1-Dichloräthan			2·05	6500	2·0	450	0·13
			2·05	6500	2·5	200	0·06
Methylenchlorid			2·10	6500	2·0	820	0·23
			2·10	6500	2·5	310	0·09
1,1-Dichloräthan			2·10	6500	2·0	500	0·15
			2·10	6500	2·5	200	0·06
1,1-Dichloräthan	H_2	2·5	2·05	6400	2·0	380	0·120
			2·10	6400	2·5	160	0·050
1,1-Dichlorpropan			2·10	6400	2·0	280	0·088
			2·10	6400	2·5	120	0·039
1,1-Dichloräthan			2·15	6400	2·0	400	0·127
			2·15	6400	2·5	200	0·065
1,1-Dichlorpropan			2·20	6400	2·0	280	0·092
			2·20	6400	2·5	120	0·040
norm. Butylchlorid	N_2	2·8	3·25	6200	2·0	1480	0·62
			3·30	6200	2·5	850	0·40
iso-Butylchlorid			3·30	6200	2·0	1600	0·68
			3·30	6200	2·5	850	0·40
norm. Butylchlorid			3·30	6200	2·0	1380	0·60
			3·30	6200	2·5	950	0·44
iso-Butylchlorid			3·30	6200	2·0	1480	0·64
			3·30	6200	2·5	950	0·44

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Chlorverbindung	Art des Trägergases	Einströmungsdruck des *Na*-Dampfes p_{Na} mm $Hg \cdot 10^3$	Gesamtdruck im Rohr p_{ges} mm Hg	Zirkulationsgeschwindigkeit des Trägergases n_{Tr} Mol/sec · 10^8	Flammendurchmesser D cm	Einströmende „*Hl*"-Menge n_{Hl} Mol/sec · 10^8	Partialdruck des „*Hl*"-Gases p_{Hl} mm Hg
norm. Amylchlorid . .	N_2	2·7	3·20	8900	2·0	950	0·31
			3·20	8900	2·5	600	0·21
iso-Amylchlorid . . .			3·20	8900	2·0	800	0·26
			3·20	8900	2·5	450	0·15
norm. Amylchlorid . .			3·20	8900	2·0	900	0·29
			3·20	8900	2·5	600	0·21
iso-Amylchlorid . . .			3·25	8900	2·0	860	0·29
			3·25	8900	2·5	500	0·17
norm. Propylchlorid .	N_2	2·8	3·20	6800	2·0	2450	0·85
			3·20	6800	2·5	1550	0·59
sek. Propylchlorid . .			3·20	6800	2·0	1750	0·66
			3·20	6800	2·5	1000	0·41
norm. Propylchlorid .			3·20	6800	2·0	2550	0·88
			3·20	6800	2·5	1650	0·62
sek. Propylchlorid . .			3·20	6800	2·0	1750	0·66
			3·20	6800	2·5	1100	0·45
norm. Butylchlorid . .	N_2	2·6	3·20	6200	2·0	1500	0·62
			3·20	6200	2·5	850	0·39
sek. Butylchlorid . . .			3·20	6200	2·0	960	0·43
			3·25	6200	2·5	700	0·33
norm. Butylchlorid . .			3·30	6200	2·0	1500	0·64
			3·30	6200	2·5	960	0·44
sek. Butylchlorid . . .			3·30	6200	2·0	960	0·44
			3·25	6200	2·5	700	0·33
sek. Butylchlorid . . .	N_2	2·6	3·20	6200	2·0	1000	0·44
			3·10	6200	2·5	700	0·32
tert. Butylchlorid . . .			3·10	6200	2·0	650	0·29
			3·10	6200	2·5	300	0·14
sek. Butylchlorid . . .			3·10	6200	2·0	960	0·42
			3·10	6200	2·5	650	0·30
tert. Butylchlorid . . .			3·10	6200	2·0	640	0·29
			3·10	6200	2·5	—	—
norm. Amylchlorid . .	N_2	2·6	3·00	6800	2·0	950	0·36
			3·00	6800	2·5	600	0·24
tert. Amylchlorid . . .			3·00	6800	2·0	200	0·085
			3·00	6800	2·5	100	0·043
norm. Amylchlorid . .			3·00	6800	2·0	880	0·34
			3·00	6800	2·5	600	0·24
tert. Amylchlorid . . .			3·10	6800	2·0	200	0·088
			3·05	6800	2·5	100	0·084

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Chlorverbindung	Art des Trägergases	Einströmungsdruck des *Na*-Dampfes p_{Na} mm $Hg \cdot 10^3$	Gesamtdruck im Rohr p_{ges} mm Hg	Zirkulationsgeschwindigkeit des Trägergases n_{Tr} Mol/sec · 10^8	Flammendurchmesser D cm	Einströmende „*Hl*"-Menge n_{Hl} Mol/sec · 10^8	Partialdruck des „*Hl*"-Gases p_{Hl} mm Hg
1, 1-Dichlorpropan . .	H_2	2·8	2·10	6800	2·0	300	0·089
			2·10	6800	2·5	150	0·045
2, 2-Dichlorpropan . .			2·10	6800	2·0	150	0·045
			2·10	6800	2·5	100	0·030
1, 1-Dichlorpropan . .			2·10	6800	2·0	300	0·089
			2·10	6800	2·5	150	0·045
2, 2-Dichlorpropan . .			2·10	6800	2·0	130	0·040
			2·10	6800	2·5	80	0·025
1, 2-Dichloräthan . . .	H_2	3·0	2·30	10800	2·0	650	0·130
			2·30	10800	2·5	380	0·074
1, 2-Dichlorpropan . .			2·30	10800	2·0	600	0·121
			2·25	10800	2·5	300	0·061
1, 2-Dichloräthan . . .			2·20	10800	2·0	650	0·125
			2·10	10800	2·5	450	0·084
1, 2-Dichlorpropan . .			2·05	10800	2·0	600	0·109
			2·00	10800	2·5	300	0·055
Methylchlorid	N_2	2·6	3·60	7000	2·0	5400	1·57
			3·60	7000	2·5	3100	1·11
Methylenchlorid . . .			3·40	7000	2·0	300	0·14
			3·40	7000	2·5	100	0·05
Methylchlorid			3·55	7000	2·0	5550	1·57
			3·55	7000	2·5	3200	1·12
Methylenchlorid . . .			3·40	7000	2·0	300	0·14
			3·40	7000	2·5	100	0·05
Methylenchlorid . . .	H_2	2·7	2·00	5500	2·0	800	0·25
			1·95	5500	2·5	300	0·10
Chloroform			1·93	5500	2·0	100	0·034
			1·90	5500	2·5	30	0·010
Methylenchlorid . . .			1·92	5500	2·0	800	0·24
			1·90	5500	2·5	300	0·10
Chloroform			1·90	5500	2·0	80	0·024
			1·90	5500	2·5	30	0·010
Chloroform	H_2	2·7	1·98	5800	2·0	80	0·027
			1·95	5800	2·5	30	0·010
Tetrachlorkohlenstoff			1·95	5800	2·0	<30	$<0·010$
			—	—	—	—	—
Chloroform			1·95	5800	2·0	80	0·027
			—	—	—	—	—
Tetrachlorkohlenstoff			1·95	5800	2·0	<30	$<0·010$
			—	—	—	—	—

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Chlorverbindung	Art des Trägergases	Einströmungsdruck des *Na*-Dampfes p_{Na} mm $Hg \cdot 10^3$	Gesamtdruck im Rohr p_{ges} mm Hg	Zirkulationsgeschwindigkeit des Trägergases n_{Tr} Mol/sec $\cdot 10^8$	Flammendurchmesser D cm	Einströmende „*Hl*"-Menge n_{Hl} Mol/sec $\cdot 10^3$	Partialdruck des „*Hl*"-Gases p_{Hl} mm Hg
Äthylchlorid	N_2	2·6	3·10	8800	2·0	3600	0·90
			3·10	8800	2·5	2550	0·70
1, 2-Dichloräthan . . .			3·05	8800	2·0	280	0·08
			3·05	8800	2·5	100	0·034
Äthylchlorid			3·10	8800	2·0	3700	0·92
			3·10	8800	2·5	2400	0·67
1, 2 Dichloräthan . . .			3·10	8800	2·0	300	0·10
			3·05	8800	2·5	100	0·034
Propylchlorid	N_2	2·8	3·30	6900	2·0	2350	0·84
			3·30	6900	2·5	1500	0·59
1, 3-Dichlorpropan . .			3·40	6900	2·0	400	0·19
			3·30	6900	2·5	200	0·09
Propylchlorid			3·40	6900	2·0	2350	0·87
			3·40	6900	2·5	1500	0·60
1, 3-Dichlorpropan . .			3·30	6900	2·0	450	0·20
			3·35	6900	2·5	200	0·09
1, 2-Dichloräthan . . .	H_2	2·7	2·00	6500	2·0	650	0·18
			2·00	6500	2·5	300	0·088
1, 1-Dichloräthan . . .			2·00	6500	2·0	420	0·12
			2·00	6500	2·5	150	0·045
1, 2-Dichloräthan . . .			2·00	6500	2·0	700	0·19
			1·95	6500	2·5	300	0·087
1, 1-Dichloräthan . . .			1·95	6500	2·0	500	0·14
			1·95	6500	2·5	200	0·058
1, 2-Dichlorpropan . .	H_2	3·0	2·00	7400	2·0	720	0·18
			2·00	7400	2·5	420	0·107
1, 1-Dichlorpropan . .			2·00	7400	2·0	400	0·102
			2·00	7400	2·5	200	0·053
1, 2-Dichlorpropan . .			2·00	7400	2·0	720	0·18
			2·00	7400	2·5	400	0·102
1, 1-Dichlorpropan . .			1·95	7400	2·0	400	0·100
			1·95	7400	2·5	230	0·058
1, 3-Dichlorpropan . .	N_2	2·7	3·20	11000	2·0	400	0·11
			3·20	11000	2·5	200	0·057
1,2-Dichlorpropan . .			3·30	11000	2·0	150	0·044
			3·25	11000	2·5	80	0·023
1, 3-Dichlorpropan . .			3·40	11000	2·0	400	0·12
			3·35	11000	2·5	150	0·046
1, 2-Dichlorpropan . .			3·40	11000	2·0	150	0·046
			3·35	11000	2·5	80	0·024

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Chlorverbindung	Art des Trägergases	Einströmungsdruck des *Na*-Dampfes p_{Na} mm *Hg* · 10³	Gesamtdruck im Rohr p_{ges} mm *Hg*	Zirkulationsgeschwindigkeit des Trägergases n_{Tr} Mol/sec · 10⁸	Flammendurchmesser *D* cm	Einströmende „*Hl*"-Menge n_{Hl} Mol/sec · 10⁸	Partialdruck des „*Hl*"-Gases p_{Hl} mm *Hg*
Methylenchlorid . . .	H_2	2·6	2·00	6100	2·0	750	0·22
			2·00	6100	2·5	320	0·10
1,2-Dichloräthan . . .			2·00	6100	2·0	600	0·18
			2·00	6100	2·5	300	0·094
Methylenchlorid . . .			2·00	6100	2·0	800	0·23
			2·00	6100	2·5	320	0·10
1,2-Dichloräthan . . .			1·98	6100	2·0	650	0·19
			1·95	6100	2·5	280	0·086
1,3-Dichlorpropan . .	N_2	2·8	3·35	7200	2·0	450	0·20
			3·35	7200	2·5	220	0·10
1,2-Dichloräthan . . .			3·40	7200	2·0	300	0·14
			3·40	7200	2·5	150	0·069
1,3-Dichlorpropan . .			3·40	7200	2·0	480	0·21
			3·40	7200	2·5	280	0·13
1,2-Dichloräthan . . .			3·40	7200	2·0	280	0·13
			3·40	7200	2·5	150	0·069
Methylenchlorid . . .	N_2	3·3	3·00	4700	2·0	250	0·15
			3·00	4700	2·5	100	0·063
1,3-Dichlorpropan . .			3·00	4700	2·0	280	0·17
			3·00	4700	2·5	150	0·093
Methylenchlorid . . .			3·00	4700	2·0	200	0·13
			3·00	4700	2·5	100	0·063
1,3-Dichlorpropan . .			3·00	4700	2·0	300	0·18
			3·00	4700	2·5	180	0·11
cis-Dichloräthylen . .	H_2	3·1	2·00	5800	2·0	1550	0·42
			2·00	5800	2·5	1000	0·29
trans-Dichloräthylen			2·00	5800	2·0	2550	0·61
			1·95	5800	2·5	1750	0·45
cis-Dichloräthylen . .			1·95	5800	2·0	1500	0·40
			1·95	5800	2·5	1000	0·29
trans-Dichloräthylen			1·90	5800	2·0	2550	0·60
			1·90	5800	2·5	1750	0·45
Vinylchlorid	N_2	2·6	3·20	6800	2·0	6300	1·53
			3·20	6800	2·5	4200	1·22
Äthylchlorid			3·20	6800	2·0	3300	0·98
			3·15	6800	2·5	1750	0·65
Vinylchlorid			3·15	6800	2·0	6100	1·54
			3·20	6800	2·5	4300	1·24
Äthylchlorid.			3·10	4900	2·0	2550	1·06
			3·10	4900	2·5	1450	0·71

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Chlorverbindung	Art des Trägergases	Einströmungsdruck des *Na*-Dampfes p_{Na} mm $Hg \cdot 10^3$	Gesamtdruck im Rohr p_{ges} mm Hg	Zirkulationsgeschwindigkeit des Trägergases n_{Tr} Mol/sec · 10^8	Flammendurchmesser D cm	Einströmende „*Hl*“-Menge n_{Hl} Mol/sec · 10^8	Partialdruck des „*Hl*“-Gases p_{Hl} mm Hg
cis-Dichloräthylen . .	H_2	2·7	2·00	5000	2·0	1300	0·41
			2·00	5000	2·5	850	0·29
1, 2-Dichloräthan . . .			2·00	5000	2·0	650	0·23
			2·00	5000	2·5	450	0·16
cis-Dichloräthylen . .			2·00	5000	2·0	1350	0·42
			2·00	5000	2·5	850	0·29
1, 2-Dichloräthan . . .			1·95	5000	2·0	700	0·24
			1·95	5000	2·5	450	0·16
2-Chlorpropylen . . .	N_2	3·0	3·30	6800	2·0	3400	1·10
			3·30	6800	2·5	1650	0·64
sek. Propylchlorid . .			3·30	6800	2·0	1550	0·61
			3·30	6800	2·5	1000	0·42
2 Chlorpropylen . . .			3·30	6800	2·0	3100	1·03
			3·30	6800	2·5	1650	0·64
sek. Propylchlorid . .			3·30	6800	2·0	1650	0·64
			3·30	6800	2·5	1000	0·42
2-Chlorpropylen . . .	N_2	2·8	3·20	6800	2·0	3100	1·00
			3·20	6800	2·5	1300	0·51
Allylchlorid			3·15	6800	2·0	100	0·046
			3·15	6800	2·5	70	0·032
2-Chlorpropylen . . .			3·20	6800	2·0	3100	1·00
			3·20	6800	2·5	1000	0·41
Allylchlorid			3·20	6800	2·0	150	0·069
			3·20	6800	2·5	80	0·037
Vinylchlorid	N_2	3·1	3·30	6200	2·0	6200	1·65
			3·30	6200	2·5	4100	1·31
2-Chlorpropylen . . .			3·25	6200	2·0	2250	0·86
			3·30	6200	2·5	1000	0·46
Vinylchlorid			3·35	6200	2·0	6200	1·67
			3·30	6200	2·5	4150	1·32
2-Chlorpropylen . . .			3·30	6200	2·0	1900	0·78
			3·30	6200	2·5	950	0·44

Die Reihenfolge der so verglichenen Reaktionsträgheiten übersieht man am besten an Hand der Zusammenstellungen in den Folgen 2 bis 7. Der Vollständigkeit halber haben wir in der Folge 1 auch die Abstufung angeführt, die in der Reihe der Alkylverbindungen der verschiedenen Halogene gilt. Die

diesbezüglichen Messungen sind teils der früheren Arbeit entnommen, teils entstammen sie Untersuchungen, die im hiesigen Laboratorium anderweitig ausgeführt worden sind. Die Zahlen, die in den Folgen über den einzelnen Substanzen angemerkt sind, geben näherungsweise ein Mass der Reaktionsträgheit an. Es sind die Partialdrucke der betreffenden Verbindungen, welche für den Flammendurchmesser von 2 cm festgestellt wurden. Als Bezugspunkt ist Methylchlorid = 10000 gesetzt worden, da man diese Zahl auf Grund der bisher vorliegenden Erfahrungen als einen wahrscheinlichen Wert für die Anzahl der Stösse betrachten kann, die zur Umsetzung von Natriumdampf mit Methylchlorid bei der Versuchstemperatur nötig sind. Dadurch gewinnen auch die übrigen Zahlen die Bedeutung der Stosszahl, die zur Reaktion führt. Wie bereits mehrfach ausgeführt, können die Versuche einstweilen nicht genau ausgewertet werden, aber das Zahlenverhältnis miteinander direkt verglichener Substanzen, deren Reaktionsgeschwindigkeit nicht zu weit auseinanderliegt, kann von dieser Unsicherheit nur wenig betroffen sein.

1. Folge. Abnahme der Reaktionsträgheit in der Reihe Fluor, Chlor, Brom, Jod.

$$1.\quad \overset{>10^6}{CH_3\mathbf{F}} \rightarrow \overset{10000}{CH_3\mathbf{Cl}} \rightarrow \overset{50}{CH_3\mathbf{Br}} \rightarrow \overset{1}{CH_3\mathbf{J}}$$

$$2.\quad C_2H_5\mathbf{Cl} \rightarrow C_2H_5\mathbf{Br} \rightarrow C_2H_5\mathbf{J}$$

$$3.\quad C_6H_5\mathbf{Cl} \rightarrow C_6H_5\mathbf{Br} \rightarrow C_6H_5\mathbf{J}$$

(Die Abstufung ist in der zweiten und dritten Reihe etwa dieselbe wie in der ersten.)

2. Folge. Abnahme der Reaktionsträgheit mit Zunehmen der Länge der Kohlenstoffkette.

$$\overset{10000}{CH_3\mathbf{Cl}} \rightarrow \overset{7000}{CH_3\cdot CH_2\mathbf{Cl}} \rightarrow \overset{4400}{CH_3\cdot CH_2CH_2\mathbf{Cl}} \rightarrow \overset{3300}{CH_3\cdot CH_2CH_2CH_2\mathbf{Cl}} \longrightarrow \overset{2200}{CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2\mathbf{Cl}}$$

$$\overset{3500}{CH_3\cdot \underset{CH_3}{CH}\cdot CH_2\mathbf{Cl}} \longrightarrow \overset{2000}{CH_3\cdot \underset{CH_3}{CH}\cdot CH_2\cdot CH_2\mathbf{Cl}}$$

$$\overset{3300}{CH_3CH\cdot\mathbf{Cl}\cdot CH_3} \rightarrow \overset{2200}{CH_3\cdot CH_2CH\cdot\mathbf{Cl}\cdot CH_3}$$

$$\overset{1500}{CH_3\cdot \underset{CH_3}{C}\cdot\mathbf{Cl}\cdot CH_3} \longrightarrow \overset{600}{CH_3\cdot CH_2\cdot \underset{CH_3}{C}\cdot\mathbf{Cl}\cdot CH_3}$$

$$\overset{900}{CH_2\mathbf{Cl}_2} \rightarrow \overset{650}{CH_3\cdot CH\cdot\mathbf{Cl}_2} \rightarrow \overset{300}{CH_3\cdot CH_2\cdot CH\mathbf{Cl}_2}$$

3. Folge. Verzweigung der Kohlenstoffkette.

$$1.\quad CH_3\cdot CH_2\cdot \overset{3300}{CH_2}\cdot CH_2Cl \longleftarrow ? - CH_3\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{3500}{CH}}\cdot CH_2Cl$$

$$2.\quad CH_3\cdot CH_2\cdot \overset{2200}{CH_2}\cdot CH_2\cdot CH_2Cl - ? \rightarrow CH_3\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{2000}{CH}}\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$$

Ein Einfluss der Verzweigung ist nicht nachweisbar.

4. Folge. Abnahme der Reaktionsträgheit in der Reihe primär, sekundär, tertiär.

$$1.\quad CH_3\cdot \overset{7000}{CH_2Cl} \longrightarrow CH_3\cdot \overset{3300}{CH}\cdot Cl\cdot CH_3 \longrightarrow CH_3\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{1500}{C}}\cdot Cl\cdot CH_3$$

$$2.\quad CH_3.\overset{4400}{CH_2}\cdot CH_2Cl \longrightarrow CH_3\cdot \overset{3300}{CH}\cdot Cl\cdot CH_3$$

$$3.\quad CH_3\cdot CH_2\cdot \overset{3300}{CH_2}\cdot CH_2\cdot Cl \rightarrow CH_3\cdot CH_2\cdot \overset{2200}{CH}\cdot Cl\cdot CH_3 \rightarrow CH_3\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{1500}{C}}\cdot Cl\cdot CH_3$$

$$4.\quad CH_3\cdot CH_2\cdot \overset{2200}{CH_2}CH_2CH_2Cl \longrightarrow CH_3\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{C}\cdot \overset{600}{Cl}\cdot CH_2\cdot CH_3$$

$$5.\quad CH_3\cdot CH_2\cdot \overset{300}{CH}\cdot Cl_2 \longrightarrow CH_3\cdot \overset{180}{C}\cdot Cl_2\cdot CH_3$$

5. Folge. a) Hemmung der Reaktion durch Doppelbindung an dem Kohlenstoffatom, mit dem das Chlor verbunden ist.

$$1.\quad CH_3 - \overset{7000}{CH_2}\cdot Cl \longleftarrow CH_2 = \overset{11000}{CH}\cdot Cl$$

$$2.\quad CH_3 - \overset{3300}{CH_2Cl}\cdot CH_3 \longleftarrow CH_2 = \overset{5500}{CCl}\cdot CH_3$$

$$3.\quad CH_2\cdot \overset{800}{Cl} - CH_2Cl \;\begin{cases} \longleftarrow \begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\!>\overset{1800}{C=C}<\!\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix} \\ \longleftarrow \begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\!>\overset{2600}{C=C}<\!\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\end{cases}$$

b) Die Reaktionsträgheit wird herabgesetzt, wenn die Doppelbindung in Nachbarstellung zum C-Atom tritt, an dem das Chlor sitzt.

$$1.\quad CH_3 - \overset{4400}{CH_2}\cdot CH_2Cl \rightarrow CH_2 = \overset{250}{CH}\cdot CH_2Cl$$

$$(2.\quad \overset{10000}{CH_3\cdot Cl} \longrightarrow C_6H_5\cdot \overset{\sim 1}{CH_2Cl})$$

6. Folge. Abnahme der Reaktionsträgheit durch Einführung von Carbonylsauerstoff.

$$1.\quad CH_3 \cdot \overset{7000}{CH_2} \cdot Cl \longrightarrow \overset{\sim 100}{CH_3 \cdot C}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown Cl}$$

$$2.\quad CH_3 \cdot \overset{4400}{CH_2} \cdot CH_2Cl \rightarrow CH_3 \cdot \overset{\sim 10}{CO} \cdot CH_2Cl$$

7. Folge. Abnahme der Reaktionsträgheit bei Vermehrung der Anzahl der Chloratome. Die Wirkung ist um so grösser, je näher die Chloratome zueinander sind.

$$1.\quad \overset{10000}{CH_3Cl} \rightarrow \overset{900}{CH_2Cl_2} \rightarrow \overset{100}{CH \cdot Cl_3} \rightarrow \overset{25}{CCl_4}$$

$$2.\quad \overset{7000}{CH_3 \cdot CH_2Cl} \rightarrow \overset{800}{CH_2Cl \cdot CH_2Cl} \rightarrow \overset{650}{CH_3 \cdot CH \cdot Cl_2}$$

$$3.\quad \overset{4400}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl} \rightarrow \overset{1000}{CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl} \rightarrow \overset{500}{CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl} \rightarrow \overset{300}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl_2}$$

$$4.\quad \overset{3300}{CH_3 \cdot CH \cdot Cl \cdot CH_3} \rightarrow \overset{500}{CH_3 \cdot CH \cdot Cl \cdot CH_2Cl} \rightarrow \overset{180}{CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3}$$

$$5.\quad \overset{11000}{CH_2 = CHCl} \longrightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{H}{Cl}\!\!>\overset{2600}{C = C}<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{H} \longrightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{H}\!\!>\overset{1800}{C = C}<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{H}$$

$$6.\quad \rightarrow \overset{900}{CH_2Cl_2} \longrightarrow \overset{800}{CH_2Cl \cdot CH_2Cl} \longleftarrow \overset{1000}{CH_2 \cdot Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl}$$

Interessant ist der Vergleich der räumlich isomeren Dichloräthylene (fünfte Zeile). Hier reagiert die cis-Form rascher als die trans-Form. Dieser Effekt kann verstanden werden als eine Wirkung der wechselnden Entfernungen der Chloratome, die bei der cis-Form kleiner ist als bei der trans-Form. Es ist merkwürdig, dass trotz gleichbleibenden Abstandes der Substitutionsstellen eine abgestufte Wirkung des zweiten Chloratoms auftritt, als ob die lockernde Wirkung des zweiten Chloratoms nicht durch die Kohlenstoffkette, sondern von den Atomen über dem freien Raum ausginge.

In der sechsten Zeile wirken zwei Effekte gegeneinander. Die Verlängerung der Kohlenstoffkette beschleunigt die Reaktion, der gleichzeitig zunehmende Abstand der Chloratome verlangsamt sie.

Eine Beeinträchtigung der obigen Ergebnisse könnte von der Modifizierung der Diffusionskonstante des Trägergases durch die zugemischte Chlorverbindung zu befürchten sein. Diese Modifizierung kann nämlich auch innerhalb eines Versuchspaares, das zum Vergleich zweier Chlorverbindungen dient, etwas verschieden ausfallen, weil ja die beigemischten Chlorverbindungen verschieden sind und

ferner, weil die Konzentrationen verschieden sind, in denen sie zugemischt werden.

Beim Vergleich von isomeren Verbindungen und auch bei solchen, die sich voneinander nur durch das Vorhandensein einer Doppelbindung unterscheiden, wird man den Einfluss der Substanzverschiedenheit vernachlässigen dürfen. Die Diffusionskonstante hängt nämlich nach der kinetischen Gastheorie von dem Molekulargewicht und Moleküldurchmesser der betreffenden Substanzen ab. Ersteres ist aber bei den zu vergleichenden Substanzen exakt gleich (bzw. bei den ungesättigten Verbindungen nur unwesentlich verschieden), letzteres mit grosser Annäherung übereinstimmend. In der Tat zeigen auch die in der Literatur bekannten Messungen der Diffusionskonstanten von isomeren Alkoholen, Säuren und Ester gegen Luft, CO_2 und H_2, dass diese Annahme weitgehend zutreffen dürfte. Hier wirkt sich nun die Verschiedenheit der Konzentration aus, welche, wie leicht ersichtlich, dahin wirkt, dass die Abstufungen etwas steiler werden, als wir sie vorher angegeben haben.

Was die übrigen Versuche anlangt, bei denen die Wirkung von Konstitutionsänderungen unter erheblicher Änderung des Molekulargewichts vor sich geht, so geht hier zufällig immer mit einer Erhöhung des Molekulargewichts eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit einher. In solchem Falle wird die Diffusionskonstante sowohl von der Substanz- als auch von der Konzentrationsverschiedenheit betroffen, und zwar im entgegengesetzten Sinne. Bei sehr ausgesprochenen Abstufungen der Reaktionsgeschwindigkeit kann der Faktor auch hier keinen nennenswerten Einfluss ausüben. Ernsthaft ist er allenfalls im Auge zu behalten bei Beurteilung des schwachen Effekts, den die Verlängerung der Kohlenstoffkette verursacht. Doch auch hier hat uns eine nähere Diskussion die Überzeugung gebracht, dass die von uns festgestellte Abstufung reell ist, was auch durch neuere Versuche bestätigt wurde, die im hiesigen Laboratorium mit einer verbesserten Technik ausgeführt wurden, bei der der Einfluss der Diffusionskonstante wegfällt.

Physikalische Merkmale der Reaktionsträgheit.

In der Arbeit von Hartel und Polanyi ist an Hand der Vorstellung eines adiabatischen Reaktionsmechanismus gezeigt worden, dass die Abnahme der Reaktionsträgheit in der Reihe Methylfluorid, Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid mit dem zunehmenden

Durchmesser des Halogenatoms und seiner zunehmenden Polarisierbarkeit in Verbindung gebracht werden kann. Wir betrachten es als eine wesentliche Aufgabe der weiteren Ausarbeitung der vorliegenden Ergebnisse, dass dieser Gedankengang weiter verfolgt werde. Das erscheint um so mehr aussichtsreich, als die dort ziemlich willkürlich gemachte Annahme eines adiabatischen Verlaufs der Umsetzungen von Natriumdampf mit den Verbindungen der Halogene durch eine theoretische Untersuchung von E. WIGNER[1]) sich als zutreffend erwiesen hat. Leider können wir eine eingehendere Diskussion hier nicht vornehmen, da sich in der Literatur nur spärliche Messungen über die physikalischen Grössen, die hier in Betracht kommen, finden lassen, und wir selbst noch keine eigenen Beobachtungen angestellt haben. Wir beschränken uns daher auf die Aufzählung der wenigen einschlägigen Daten, die wir finden konnten.

Tabelle 3.

Molekularrefraktion für die *D*-Linie[2]).

Substanz	Temperatur °C	M_D
norm. Propylbromid .	20	23·68
sek Propylbromid . .	20	24·07
norm. Butylchlorid . .	20	25·46
iso-Butylchlorid . . .	15	25·73
norm. Amylbromid . .	20	32·97
iso-Amylbromid	20	33·12
norm. Amylchlorid . .	18·2	30·27
tert. Amylchlorid . . .	13·5	30·25
norm. Propylchlorid .	20	20·84
Allylchlorid	20	20·44
Äthylenchlorid	20	21·01—21·04
Äthylidenchlorid . . .	20	21·17—21·16
„ . . .	15	21·01

[1]) E. WIGNER, Vortrag im Kaiser Wilhelm-Inst. f. phys. Chemie. Sommersemester 1932. Veröffentlichung in Vorbereitung. [2]) Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen, 5. Aufl.

Tabelle 4. Dipolmomente[1]).

Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$	Literaturangabe
Methylchlorid	1·86 ± 0·005	R. Sänger, Physikal. Z. **32**, 21. 1931.
	1·89	K. Höjendahl, Physikal. Z. **30**, 391. 1929.
Äthylchlorid	2·02 ± 0·025	R. Sänger, loc. cit.
	2·06	K. Höjendahl, loc. cit.
norm. Propylchlorid	2·04 ± 0·007	R. Sänger, loc. cit.
	2·11	K. Höjendahl, loc. cit.
sek. Propylchlorid	2·18	K. Höjendahl, loc. cit.
norm. Butylchlorid	2·16	K. Höjendahl, loc. cit.
	1·97	A. Parts, Z. pysikal. Ch. (B) **7**, 387. 1930.
iso-Butylchlorid	1·96	A. Parts, Z. pysikal. Ch. (B) **7**, 387. 1930.
sek. Butylchlorid	2·09	A. Parts, Z. pysikal. Ch. (B) **7**, 387. 1930.
tert. Butylchlorid	2·15	A. Parts, Z. pysikal. Ch. (B) **7**, 387. 1930.
	2·16	C. A. Smyth u. R. W. Dornte, J. Am. chem. Soc. **53**, 545. 1931.

Tabelle 5. Kontinuierliche Absorption.

Substanz	Lage des Maximums[2]) in Å	Langwellige Grenze des Kontinuums[3])
prim. Methyljodid	2570	3950
prim. Äthyljodid	2570	4130
prim. Propyljodid	2570	—
prim. Butyljodid	2570	—
iso-Butyljodid	2550	—
iso-Amyljodid	—	4130
sek. Propyljodid	2620	—
sek. Butyljodid	2595	—
tert. Butyljodid	2680	—

Die Substanzen mit kleinerer Reaktionsträgheit scheinen ein grösseres Dipolmoment zu haben. Ebenso zeigen sich auch gesetzmässige Zusammenhänge bei den Absorptionsspektren, indem sich der Schwerpunkt des Kontinuums bzw. die langwellige Grenze derselben in der Folge abfallender Reaktionsträgheiten nach langen Wellen verschiebt. Das steht in Analogie zu der von G. Scheibe[4]) gefundenen

[1]) Es sind nur die Messungen an einfachsubstituierten Körpern berücksichtigt worden. [2]) Nach G. Emschwiller, C. r. **191**, 208. 1931. [3]) Nach T. Iredale und W. N. Wallace, Phil. Mag. (7) **8**, 1093. 1929. [4]) G. Scheibe, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1406. 1927. W. Herold und K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 194. 1931.

Verschiebung des Absorptionsspektrums von Äthyljodid durch solche Lösungsmittel, die die Anlagerungsgeschwindigkeit von Äthyljodid an tertiäre Amine beschleunigen.

Zusammenfassung.

1. Bei der weiteren Prüfung der Diffusionsmethode zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Gasreaktionen von Natriumdampf zeigen sich verschiedene Schwierigkeiten, welche einer befriedigenden Bestimmung der Absolutwerte im Wege stehen. Besonders rührt das von dem sonderbaren Verhalten der Diffusionskonstante von Gasgemischen her, indem sich zeigt, dass kleine Zusätze eines schweren Gases zu einem leichteren einen Abfall der Diffusionskonstante bewirken, der viel höher ist als dem beigemischten Anteil nach der Mischungsregel entsprechen würde.

2. Daher wird eine vergleichende Methode zur Untersuchung der Reihenfolge und Abstufung des Reaktionsvermögens verschiedener Substanzen angewendet.

3. Es wurden folgende Substanzen: Methylchlorid, Äthylchlorid, notm. und sek. Propylchlorid, norm., iso-, sek. und tert. Butylchlorid, norm., iso- und tert. Amylchlorid, Methylenchlorid, Chloroform, Terrachlorkohlenstoff, 1,1- und 1,2-Dichloräthan, 1,1-, 1,2-, 2,2- und 1,3-Dichlorpropan, Vinylchlorid, 2-Chlorpropylen, Allylchlorid, cis- und trans-Dichloräthylen, Monochloraceton und Acetylchlorid in insgesamt 32 Vergleichspaaren geprüft. Als Ergebnis erhält man einige einfache und eindeutige Gesetzmässigkeiten, die oben auf S. 157ff. übersichtlich zusammengestellt sind.

Unserem technischen Assistenten, Herrn Hauschild, danken wir für seine wertvolle Hilfe bei der Ausführung der Versuche.

Vergleich der Natriumdampfreaktion mit anderen organisch-chemischen Prozessen.

Von

N. Meer und **M. Polanyi.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 18. 7. 32.)

Wir versuchen festzustellen, wie weit die Regeln für die Reaktionsabstufung, die wir in der vorangehenden Arbeit gefunden haben, mit den sonstigen Erfahrungen der organischen Chemie übereinstimmen. Das ist im allgemeinen nicht zu erwarten, weil diese Reaktionen zu kompliziert sind. Es wird also eine kleine Gruppe ausgewählt, der man einen besonders einfachen Mechanismus zuschreiben kann: nämlich die Ionenreaktionen. Bei diesen stimmt die Abstufung des Reaktionsvermögens weitgehend mit jener überein, die bei den *Na*-Dampfreaktionen beobachtet wurden, und die Abweichungen, die man findet, kann man zum Teil auf plausible elektrostatische Wirkungen zurückführen.

Die vorangehende Untersuchung würde in der üblichen Terminologie der organischen Chemie als eine Studie der Haftfestigkeit verschiedener mit Chlor verbundener organischer Reste zu bezeichnen sein. Ihre Besonderheit liegt in dem denkbar einfachsten Charakter der untersuchten Reaktionen. Es sind Gasreaktionen und zugleich Atomreaktionen. Der erstere Umstand macht sie frei von dem schwer übersehbaren Einfluss des Mediums und ermöglicht es, die Reaktion auf eine bestimmte Anzahl von Zusammenstössen der reagierenden Partikel zurückzuführen. Zugleich schreibt ihr atomarer Charakter diesen Reaktionen das einfache Schema vor.

$$Na + ClR \rightarrow NaCl + R.$$

Die klare Eindeutigkeit der Gesetzmässigkeiten, die wir gefunden haben, dürfte demnach darauf beruhen, dass die bei der Reaktion mitwirkenden Faktoren hier auf ein Mindestmass beschränkt worden sind.

Wir wollen nun wissen, wie weit man bei anderen organisch-chemischen Reaktionen, die bisher zur Feststellung von Haftfestigkeiten verwendet worden sind, ähnliche Regelmässigkeiten wiederfindet, wie bei unseren Atomreaktionen. Die Chance, analoge Verhältnisse zu

finden, dürfte wohl bei solchen Reaktionen, für die man einen besonderen einfachen Mechanismus annehmen kann, am grössten sein. Dass wir eine bestimmte Gruppe von Reaktionen von diesem Standpunkt aus hervorheben, mag als bedenkliche Spekulation erscheinen. Wir glauben aber den Vergleich der Atomreaktionen mit den bisherigen Erfahrungen der organischen Chemie auf die Weise fruchtbarer gestalten zu können, als durch blosse Aufzählung von Daten.

1. Die Sonderstellung der Ionenreaktionen.

Es ist in mehreren Fällen nachweisbar, dass sich einzelne Anionen mit organischen Molekülen umsetzen können, indem sie nach dem Schema

$$a_1' + ba_2 \rightarrow a_1 b + a_2'$$

abreagieren. Wir werden später auch Reaktionen besprechen, in denen Wasserstoffionen in analoger Weise einwirken dürften. Die Ionenreaktionen dieser Art scheinen uns in ihrer Einfachheit den Atomreaktionen am nächsten zu kommen. Wir wollen daher versuchen, uns ein möglichst genaues Bild von diesen Reaktionen zu machen und zu prüfen, wie weit die Abstufung des Reaktionsvermögens bei diesen in Übereinstimmung mit dem Verhalten der Atomreaktionen steht bzw. welchen Sinn man etwaigen Abweichungen zuschreiben kann. Das bildet den hauptsächlichen Inhalt dieser Arbeit. Auf das übrige Material, welches über Haftfestigkeiten verschiedener Radikale auf Grund von komplizierten Reaktionen gesammelt worden ist, werden wir nur zum Schluss noch kurz hinweisen[1]).

2. Mechanismus der Ionenwirkung.

Die Arbeiten über die Haftfestigkeit organischer Radikale beziehen sich nur zum kleinen Teil auf die Spaltung von Halogen-Kohlenstoffbindungen. Unter den Ionenreaktionen bildet jedoch diese Aufspaltung einen starken Anteil und auch die übrigen Ionen-

[1]) Es ist verschiedentlich (A. Michael, J. Am. chem. Soc. **41**, 393. 1919; H. Adkins und E. W. Adams, J. Am. chem. Soc. **47**, 1368. 1925) vorgeschlagen worden, an Stelle der Reaktionsgeschwindigkeit die freie Energie als Mass der Haftfestigkeit zu nehmen. Wir können uns diesem Vorschlag nicht anschliessen und lassen daher auch die betreffenden Untersuchungen unberücksichtigt, denn die freie Energie hängt von dem Verhältnis der Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktionen ab, so dass sie eine Grösse zusammengesetzter Art ist, deren molekulartheoretische Bedeutung schwerer ersichtlich ist.

reaktionen sind ihnen nahe verwandt, indem sie sämtlich mit der Aufspaltung einer Verbindung des Kohlenstoffatoms mit einer negativen Gruppe vor sich gehen.

Die Verbindung eines Kohlenstoffatoms mit einem Halogen oder einer anderen negativen Gruppe ist ein Dipol, dessen positives Ende nach dem Kohlenstoff und dessen negatives Ende nach dem Substituenten zu gerichtet ist. Es ist anzunehmen, dass bei der Annäherung eines Ions sich das Feld dieses Dipols auf das Ion so geltend macht, dass das Ion sich der aufzulösenden Bindung von der Seite nähert, wo es elektrostatisch hingezogen wird. Dieser Annäherungsweg ist auch insofern ein bevorzugter, als von hier aus das Ion auf die Bindung elektrostatisch auflockernd wirkt. Nimmt man etwa die $C-Cl$-Bindung als Beispiel, so würde diese aus einer Lösung von NaJ die beiden Ionen in der Weise an sich ziehen, dass das $Na^{\cdot}$-Ion an das negative Ende, das J'-Ion an das positive des Dipols gelangt.

$$\begin{array}{c} R_1\ R_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ J' \cdots\cdot C - Cl \cdots\cdot Na^{\cdot}. \\ \diagup \\ R_3 \end{array}$$

Eine solche Anlagerung muss eine Abnahme der Federkraft in der dipolartigen Bindung zur Folge haben und damit die Vorstufe zu einer solchen chemischen Reaktion bilden, bei der diese Bindung gespalten wird. Ob nun die Einwirkung der Ionen so vor sich geht, dass beide gleichzeitig die ihnen zufallenden Partner der zu sprengenden Bindung an sich reissen, also gemäss

$$\begin{array}{c} R_2\ R_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ J' \cdots\cdot C - Cl \cdots\cdot Na^{\cdot} \\ \diagup \\ R_1 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R_2\ R_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ \boxed{J' \cdots C+} \cdots \boxed{-Cl \cdots Na^{\cdot}}, \\ \diagup \\ R_1 \end{array}$$

oder dass nur eines der beiden Ionen in dieser Art wirksam ist, etwa das negative

$$\begin{array}{c} R_2\ R_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ J' \cdots\cdot C - Cl \cdots\cdot Na^{\cdot} \\ \diagup \\ R_1 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R_2\ R_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ \boxed{J' \cdots C+} \cdots - Cl \cdots\cdot Na^{\cdot} \\ \diagup \\ R_1 \end{array}$$

oder das positive

$$\begin{matrix} & R_2\;R_3 & & & & R_2\;R_3 & \\ J' \cdots\cdots & \overset{+\,-}{C} — Cl \cdots\cdots Na^{\cdot} & & \longrightarrow & J'\cdots\cdots & C+\;\cdots & \boxed{-Cl\cdots Na^{\cdot}} \\ & R_1 & & & & R_1 & \end{matrix}$$

steht dabei noch offen.

Immerhin kann man in einzelnen Fällen leicht feststellen, dass die Wirkung der beiden Ionen eine durchaus ungleichwertige sein kann. So bleibt in unserem Beispiel der Zustand des positiven $Na^{\cdot}$-Ions vor und nach der Reaktion derselbe, während das negative J'-Ion eine Bindung an das C-Atom erfährt. Man wird annehmen dürfen, dass die Wirkung solcher Ionen, deren Zustand durch die Reaktion unbeeinflusst bleibt, sich in dem verhältnismässig engen Rahmen jener Effekte bewegt, die als „Neutralsalzwirkung" bekannt sind, während das andere Ion, das bei der Reaktion fest gebunden wird, zu den treibenden Kräften der Reaktion beiträgt[1]).

Es handelt sich bei den organischen Reaktionen, die wir hier betrachten, stets um die Substitution einer negativen Gruppe durch einen Bestandteil, der als negatives Ion wirkt: Daher ist es stets vorstellbar, dass das negative Ion reaktionstreibend wirkt. Das Gegenstück dazu, dass nämlich das positive Ion mit dem negativen Substituenten zu einer undissoziierten Verbindung zusammentritt, kommt eigentlich nur dann vor, wenn es sich um ein Wasserstoffion handelt. Daher beschränkt sich die Gruppe der positiven Ionenreaktionen auf Umsetzungen, die von $H^{\cdot}$-Ionen bewirkt werden.

Besondere Aufmerksamkeit verdient bei Reaktionen, die über das negative Ion verlaufen, noch die Frage nach der genauen Stelle, an der das Ion sich an das Kohlenstoffatom heftet: Wenn die Annäherungsrichtung des Ions sich lediglich nach dem elektrischen Feld des Dipols richten würde, so müsste die Anfügung innerhalb des spitzen Raumwinkels erfolgen, den die an der Reaktion unbeteiligten Valenzen bilden, wodurch eine Umkehrung der Symmetrie des Kohlenstoffatoms eintreten würde. Wir werden später auch diesen Punkt noch zu prüfen haben, indem wir das aus dem Gebiet der

[1]) Als treibend wird hiermit die Kraft betrachtet, welche eine neue Bindung im gleichen Elementarakt vollziehen lässt, in dem eine andere gespalten wird. Nicht gemeint ist dagegen der Antrieb, den eine Komponente einer Reaktion dadurch gewährt, dass sie in einer Folgereaktion ein Spaltprodukt abfängt, welches sonst eine Rückreaktion bewirken könnte.

WALDENschen Umkehrung stammende Material zur Beurteilung dieser Frage heranziehen werden.

Die Verschiedenheit der Angriffsstelle negativer und positiver Ionen dürfte auch eine Verschiedenheit des Reaktionsvermögens nach sich ziehen. Namentlich könnte die Einwirkung des negativen Ions eine sterische Behinderung erfahren, wenn man den Zugang zum Kohlenstoffatom durch Anhängen voluminöser Substituenten verlegt[1]). Dagegen ist eine solche Behinderung für die Einwirkung positiver Ionen (also der $H^{\cdot}$-Ionen) nicht denkbar. Diesen Unterschied wollen wir in der Folge stets im Auge behalten.

3. Positive Ionenreaktionen. (Wirkung von $H^{\cdot}$-Ionen.)

Von den negativen Substituenten vermögen sich nur das OH', die Alkoxyle und Carbonsäureester mit $H^{\cdot}$-Ionen zu undissoziierten Verbindungen zu vereinigen. Demnach kommt der positive Ionenmechanismus nur bei Esterbildung, Esterspaltung und Ätherspaltung in Betracht.

Ob im einzelnen Falle tatsächlich das $H^{\cdot}$-Ion wirksam ist, kann man am besten entscheiden, indem man Art und Menge des negativen Ions variiert. Bleibt dies auf die Reaktion ohne Einfluss, so wird anzunehmen sein, dass die Reaktion über das $H^{\cdot}$-Ion geht.

1. Von den Reaktionen, die wir im Sinne des positiven Mechanismus auffassen wollen, steht im Vordergrunde die von TRONOW und SSIBGATULLIN[2]) ausführlich untersuchte Reaktion

$$CH_3COOR + HBr = CH_3COOH + RBr.$$

Um eine Einwirkung von Wasser, sowie auch Umesterung durch Alkohol zu vermeiden, ist von den Verfassern als Lösungsmittel Eisessig genommen worden. Der positive Ionenmechanismus scheint uns hier durch den Umstand erwiesen, dass man durch Einwirkung von Halogensalzen auf Carbonsäureester kein Halogenalkyl erzeugen kann. Das schliesst freilich nicht aus, dass das Br'-Ion mit reaktionstreibend wirkt. Eine solche Annahme wird sogar aus energetischen

[1]) Besonders stark müsste sich die Behinderung negativer Ionenreaktionen in dem Falle zeigen, dass das C-Atom von negativen Gruppen umgeben ist. Ein solcher Schutz des C-Atoms gegen Anionen wäre etwa bei Tetrachlorkohlenstoff ideal verwirklicht. Wir konnten jedoch auf Grund der Literaturangaben nicht feststellen, ob eine solche Wirkung vorliegt. [2]) B. W. TRONOW und N. CH. SSIBGATULLIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2850. 1929.

Gründen, auf die wir später zurückkommen werden, nahegelegt. Wenn wir jedoch hiervon zunächst absehen, so wäre das Reaktionsschema:

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{H^{\cdot}}{\vdots}}{O}-C(R_1)(R_2)(R_3) \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{O}+\overset{\cdot}{C}(R_1)(R_2)(R_3)$$

$$(R_1)(R_2)(R_3)C^{\cdot}+Br' \longrightarrow (R_1)(R_2)(R_3)C-Br.$$

Der angenommene Mechanismus schliesst, wie wir sehen, eine Folgereaktion in sich. Diese dürfte aber als Vereinigung zweier Ionen so schnell vor sich gehen, dass sie die Reaktionsgeschwindigkeiten unbeeinflusst lässt. Die Abstufung der Reaktionsgeschwindigkeit, die Tronow und Ssigbatullin bei Veränderung des Radikals R gefunden haben, sind die folgenden:

a) Bei Anwachsen der Kettenlänge von Methyl zu Äthyl, Propyl, Butyl fällt die Reaktionsgeschwindigkeit, es reagiert jedoch norm. Hexyl etwas rascher als norm. Butyl (tert. Amyl ist lockerer gebunden als tert. Butyl).

b) Verzweigte Ketten erniedrigen die Reaktionsgeschwindigkeit.

c) In prim., sek., tert. Stellung reagieren die Estergruppen in dieser Reihenfolge mit zunehmender Geschwindigkeit (im Verhältnis 6:10:2000000).

d) Die Ester der zweiwertigen Alkohole werden rascher (im Verhältnis 1:100) gespalten als die Ester der einwertigen, und zwar ist in α-Stellung des zweiten OH die Reaktionsgeschwindigkeit grösser als in β-Stellung.

Die unter c) und d) genannten Abstufungen stimmen mit den von uns bei den Na-Dampfreaktionen gefundenen überein. Es tritt also hier in der Folge prim., sek., tert. — in Übereinstimmung mit dem angenommenen positiven Ionenmechanismus — eine sterische Hinderung nicht auf.

Die unter a) und b) angeführten Regeln stehen in Widerspruch zu unseren Reihen. Dabei ist dem unter b) genannten Einfluss der Verzweigung wegen des geringen Beobachtungsmaterials weniger Gewicht beizulegen. Dagegen ist der unter a) verzeichnete Anstieg der

Haftfestigkeitsreihen bei Verlängerung der Kohlenstoffkette ein typischer Antiparallelismus zu der bei *Na*-Dampfreaktion beobachteten Abstufung, welcher sich im ganzen Bereich der Reaktionen, die wir heranziehen konnten, wiederholt. Einige weniger gesicherte Ausnahmen davon gibt es bei den höchsten Gliedern, die geprüft wurden: So bei Tronow und Ssibgatullin zwischen norm. Butyl und norm. Hexyl, tert. Butyl und tert. Amylacetat.

2. Eine weitere Gruppe von Reaktionen, die wir versuchsweise hier einreihen möchten, bilden die von Petrenko-Kritschenko und Mitarbeitern in Benzol untersuchten Esterbildungen einiger Alkohole mit Salzsäure[1]). Diese Reaktionen hätten wir nach dem folgenden Schema aufzufassen:

$$\begin{matrix} R_2 \\ R_1 \end{matrix} \!\!>\! C(R_3) - \underset{\displaystyle H}{\overset{}{O}} \cdots H^{\cdot} \longrightarrow \begin{matrix} R_2 \\ R_1 \end{matrix} \!\!>\! C^{\cdot}(R_3) + \underset{\displaystyle H}{O} - H$$

$$\begin{matrix} R_2 \\ R_1 \end{matrix} \!\!>\! C^{\cdot}(R_3) + Cl' \longrightarrow \begin{matrix} R_2 \\ R_1 \end{matrix} \!\!>\! C(R_3) - Cl.$$

Für die Annahme des $H^{\cdot}$-Ionenmechanismus besagt hier der gefundene Reaktionsverlauf wenig. Würde die bimolekulare Form bestehen, welche Petrenko-Kritschenko annimmt, so müsste dies bei dem geringen Dissoziationsvermögen von HCl in Benzol als Argument für die Wirksamkeit des HCl-Moleküls gelten. Doch streuen die von ihm berechneten Konstanten so stark, dass die bimolekulare Auffassung illusorisch erscheint. Nicht besser konnten wir allerdings die Versuche darstellen im Sinne einer Proportionalität zur Quadratwurzel der HCl-Konzentration, welche bei ausschliesslicher Wirkung der $H^{\cdot}$-Ionen zu bestehen hätte. Die Reaktion kann also nicht scharf eingereiht werden, wir führen sie aber doch hier an, weil uns eine Esterspaltung durch Cl-Ionen nicht bekannt ist und wir annehmen möchten, dass das $H^{\cdot}$ stärker wirkt als das HCl-Molekül. Auch hier könnte freilich, ähnlich wie bei der vorhin besprochenen Esterspaltung, ein zusätzlicher Reaktionsantrieb durch das Halogenion bestehen.

Die Verfasser haben sich darauf beschränkt, die Wirkung der Überführung des C-Atoms in die sek. bzw. tert. Stellung zu prüfen.

---

[1]) P. Petrenko-Kritschenko, W. Bogatsky und N. Lubmann, Z. physikal. Ch. **115**, 289. 1925.

Sie erweist sich wiederum als reaktionsfördernd: Die Geschwindigkeit der Umsetzung wächst in der Reihe Äthyl-, Dimethyl-, Trimethylcarbinol (im Verhältnis 10:14:77) und desgleichen in der Reihe Benzyl, Diphenyl und Triphenylcarbinol (im Verhältnis 1:16:76).

Ähnliches Material findet sich in einer früheren Arbeit von NORRIS, WATT und THOMAS[1]). Die Verfasser finden, dass bei der Bildung von Halogenalkylen aus Alkohol und wässeriger *HCl* bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihe prim., sek., tert. Butylalkohol ansteigt. Gleiches finden sie auch bei anderen, zum Teil aromatischen Alkoholen. Ausserdem zeigen sie, dass die Haftfestigkeit bei Verlängerung der Kohlenstoffkette auch hier anwächst.

3. Ein Fall, in dem die Wirkung positiver Ionen sehr gut gestützt ist, ist die Verseifung von Äthern bzw. Acetalen durch Säuren. Auch hier sind zwar negative Ionen, nämlich die OH'-Ionen, anwesend, die ein Verbindungsvermögen mit den Alkylresten besitzen und im Laufe der Reaktion auch betätigen. Aber es ist der Verlauf der Reaktion durch die alleinige Einwirkung der OH'-Ionen dennoch auszuschliessen, weil Alkalien keine Verseifung bewirken. So wäre also der Mechanismus im Sinne unserer Hypothese wie folgt anzuschreiben:

$$\begin{array}{c} R_2 \diagdown \; \diagup R_3 \\ C - O \cdots H^{\cdot} \\ R_1 \diagup \quad | \\ R_1' \diagup C \diagdown R_2' \;(R_3') \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R_2 \diagdown \; \diagup R_3 \\ C^{\cdot} + O - H \\ R_1 \diagup \quad | \\ R_1' \diagup C \diagdown R_2' \;(R_3') \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R_2 \diagdown \; \diagup R_3 \\ C^{\cdot} + OH' \\ R_1 \diagup \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R_2 \diagdown \; \diagup R_3 \\ C - OH, \\ R_1 \diagup \end{array}$$

wobei bei gemischten Radikalen die Möglichkeit offen bleibt, dass das Wasserstoffion an der einen oder anderen Seite des Sauerstoffatoms einwirkt[2]). Auch diesmal soll damit nicht ausgeschlossen sein, dass die Hydroxylionen oder andere Anionen mit reaktionstreibend wirken.

Die Befunde, die SKRABAL und Mitarbeiter[3]) in ihrer Studie über die Verseifung von Acetalen und Äthern mitteilen, sind die folgenden:

---

[1]) J. F. NORRIS, M. WATT und R. THOMAS, J. Am. chem. Soc. **38**, 1071. 1917.
[2]) Die Äther besitzen ein verzweigtes Dipol, dessen negatives Ende im Brückensauerstoff liegt, während die beiden positiven Enden in einem Winkel von etwa 90° nach den beiden angefügten *C*-Atomen weisen. [3]) A. SKRABAL und A. SCHIFFRER, Z. physikal. Ch. **99**, 210. 1921. A. SKRABAL und K. H. MIRTL, Z. physikal. Ch. **111**, 98. 1924.

Äther der Trigeminole verseifen rascher als die der Bigeminole, diese rascher als die der prim. Alkohole, und die Äther der prim. Alkohole rascher als die des Uralkohols (Methylalkohol). Im allgemeinen ist die Reaktionstendenz einer Gruppe um so grösser, je grösser die Zahl der übrigen im Molekül noch vorhandenen gleichen Gruppen ist. Bei geminoler Bindung der reaktionsfähigen Gruppe ist eine besonders starke Beeinflussung zu erwarten. Sind die Gruppen an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden, so ist die Beeinflussung im allgemeinen gering.

Diese Resultate stehen im Einklang mit der bei unseren Versuchen gefundenen Regel, dass mehrfache Substituierung durch negative Gruppen reaktionsfördernd wirkt, und dass diese Wirkung um so stärker ist, je näher zueinander sich die Substitutionsstellen befinden.

Ausserdem liegen einige Beobachtungen über die Wirkung der Kettenlänge vor, die im Sinne eines grösseren Reaktionsvermögens bei verlängerter C-Kette sprechen, also ähnlich, wie bei unseren Versuchen. Äther tert. Alkohole lassen sich rascher verseifen als die der sek. oder prim., eine sterische Hinderung tritt also nicht ein.

Ähnlich finden Tronow und Ladigina[1]), dass bei der Spaltung von Phenyläthern mit HBr sek. Radikale rascher gespalten werden als prim., und tert. noch rascher gespalten werden als sek. Die gleichen Verfasser finden, dass bei normalen prim. Ketten die Haftfestigkeit des Radikals mit der Länge der Kette zunimmt. Einige Beobachtungen zeigen, dass eine Verzweigung der Kohlenstoffkette die Reaktion verzögert, und zwar um so stärker, je näher sie zur Abspaltungsstelle gelegen ist.

Wir haben bereits die Energetik des angeführten Wasserstoffmechanismus berührt und gesagt, dass sie die Annahme einer Mithilfe des negativen Ions nahelegt. Wir wollen dies nun näher ausführen. Die Wärmetönung (W) des Prozesses besteht aus der Energie (E_u) der Umladung $H^{\cdot} + R = R^{\cdot} + H$ und der Differenz der Bindungsenergien (B_1 bzw. B_2) der Bindungen $R-OR'$ bzw. $H-OR'$

$$W = E_u - B_1 + B_2.$$

Schreibt man ferner E_u als Summe der Ionisationswärmen (I) und Solvatationswärmen (S) auf, so ist

$$W = J_H - S_H - J_R + S_R - B_1 + B_2.$$

---

[1]) B. W. Tronow und L. W. Ladigina, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2844. 1929.

Wir ziehen noch heran eine eventuelle Kenntnis der elektrolytischen Dissoziationswärme (D) einer Halogenverbindung RHl oder zumindest die Möglichkeit, einen Mindestwert für D aus dem Fehlen eines elektrolytischen Leitvermögens abzuleiten. Es gilt

$$D = -B_3 - J_R + S_R - J_{Hl} + S_{Hl},$$

worin B_3 die Bindungsenergie des Halogens in dieser Verbindung bedeutet. Demnach ist

$$W = J_H - S_H + J_{Hl} - S_{Hl} + D - B_1 + B_2 + B_3.$$

Die ersten vier Glieder geben zusammen die negative Bildungswärme einer ionisierten Lösung des Halogenwasserstoffs aus den gasförmigen Atomen, also eine genau bekannte Grösse. Aus der Abschätzung der übrigen Grössen ergibt sich, dass W stets negativ ist, und zwar dem Betrag nach die Grösse von D um 10 bis 40 kcal übertrifft. Man wird also bei der alleinigen Wirkung des Wasserstoffions nach dem obigen Mechanismus meist mit einem erheblichen Energieaufwand zu rechnen haben. Nun laufen zwar die Wasserstoffionenwirkungen tatsächlich sehr langsam und oft erst bei höherer Temperatur (Ätherspaltung) ab, dennoch wird durch die obige Erwägung nahegelegt, dass auch das Anion als reaktionstreibender Faktor mitwirkt.

4. Negative Ionenreaktionen[1]).

1. Die wichtigsten Beispiele negativer Ionenwirkung sind die Substitution von Chlor- und Bromalkylen unter Wirkung von Jodiden zu den entsprechenden Jodverbindungen[2]). Die Reaktionen werden in reinem Aceton durchgeführt. Da die anwesenden $K^{\cdot}$- oder $Na^{\cdot}$-Ionen keine undissoziierten Verbindungen mit den zu ersetzenden Halogenen bilden, so sollte die Reaktion von diesen Ionen unabhängig sein. Dies ist von CONANT und seinen Mitarbeitern auch tatsächlich nachgewiesen worden[3]). Die Reaktion wäre demnach im Sinne des Schemas

---

[1]) Eine Zusammenstellung einer grösseren Zahl von Reaktionen, die man sich als Einwirkung eines negativen Ions vorstellen kann, gibt J. A. CHRISTIANSEN im II. Erg.-Bd., II. Hälfte von LANDOLT-BÖRNSTEINS Tabellen. Die nachstehenden Fälle sind alle auch dort angeführt. [2]) H. FINKELSTEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1528. 1910. J. B. CONANT und W. KIRNER, J. Am. chem. Soc. **46**, 232. 1924. J. B. CONANT, J. Am. chem. Soc. **47**, 476. 1925. J. B. CONANT, W. R. KIRNER und R. E. HUSSEY, J. Am. chem. Soc. **47**, 488. 1925. [3]) J. B. CONANT und R. E. HUSSEY, J. Am. chem. Soc. **47**, 476. 1925.

$$J' \cdots \overset{R_2 \; R_3}{\underset{R_1}{C}} - Br \longrightarrow J - \overset{R_3 \; R_2}{\underset{R_1}{C}} + Br'$$

zu betrachten. Die Abstufungen des Reaktionsvermögens, die CONANT und seine Mitarbeiter gefunden haben, sind die folgenden:

a) In der homologen Reihe findet ein starker Abfall der Reaktionsfähigkeit von Äthylbromid bis zu norm. Butylbromid statt; bei den nächsten Gliedern steigt sie ein wenig (20 %), um dann bei den noch höheren wieder abzufallen. Bei den homologen sekundären Verbindungen steigt die Reaktionsfähigkeit von sek. Propyl bis norm. sek. Hexyl an, um dann bei weiterer Verlängerung der Kette wieder abzufallen.

b) Verbindungen mit verzweigten Ketten reagieren etwas langsamer als solche mit unverzweigten.

c) Bei sekundären und tertiären Verbindungen ist eine sehr geringe Reaktionsfähigkeit gegenüber den primären vorhanden (etwa 1:50), untereinander aber zeigen sie wenig Unterschied (tertiär reagiert langsamer). Auch bei den ungesättigten Verbindungen zeigt sich der Abfall der Reaktionsfähigkeit bei Übergang zu sekundärer bzw. tertiärer Stellung des Halogenatoms.

d) Ungesättigte Gruppen wirken in α-substituierten Halogenverbindungen sehr stark erhöhend auf die Reaktionsfähigkeit ein (Allylchlorid reagiert rascher als Propylchlorid, Chloraceton noch rascher als Allylchlorid). Bei wachsender Entfernung des Halogens von der ungesättigten Gruppe ist eine Sägezahlregelmässigkeit vorhanden, indem die Halogene am ungeradzahligen *C*-Atom wesentlich rascher reagieren als jene am geradzahligen, wobei die Geschwindigkeitsunterschiede mit wachsender Entfernung allmählich abnehmen.

Ähnliches findet A. JUVALA[1]) bei der Untersuchung des Einflusses von Doppelbindungen. Hier ist die grösste Reaktionsfähigkeit bei Allyl- bzw. Crotylchlorid, während Vinylchlorid am langsamsten reagiert. Die höheren Glieder zeigen die Sägezahlregel und reagieren sämtlich schneller als die entsprechenden gesättigten Verbindungen.

Von diesen Ergebnissen können wir mit den unseren nur die unter Punkt c) und d) verzeichneten vergleichen. Es zeigt sich hier ein durchgängiger Parallelismus in der Wirkung der Kohlenstoff-

---

1) A. JUVALA, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1989. 1920.

doppelbindung insofern, als sie stets hemmend wirkt auf das Reaktionsvermögen von *Cl*-Atomen, die an dem doppelt gebundenen *C*-Atom sitzen und reaktionsfördernd auf *Cl*-Atome in benachbarter Stellung. Auch die beschleunigende Wirkung von Carbonylsauerstoff stimmt mit unserem Befund überein. Dagegen fehlt wiederum die Übereinstimmung hinsichtlich der Wirkung der verlängerten *C*-Kette.

Entgegengesetzt zu den Erfahrungen mit Natriumdampf ist auch der Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihe prim., sek., tert. Dieser Abfall lässt sich jedoch als die „sterische Hinderung" auffassen, deren Auftreten wir bei Substitution durch negative Ionen im vorangehenden begründet haben.

2. Eine zweite Gruppe von Reaktionen, die deutlich als der Effekt eines negativen Ions nachgewiesen worden ist, bilden die von SLATOR[1]) gemessenen Umsetzungen vom Typus

$$S_2O_3'' \cdots \overset{R_2\;R_3}{\underset{R_1}{C}} - J \longrightarrow {}'S_2O_3 - \overset{R_3\;R_2}{\underset{R_1}{C}} + J'.$$

Bezüglich der ausführlichen Beweisführung, dass die Reaktion lediglich mit dem negativen Ion erfolgt, sei auf die Arbeit von SLATOR[2]) verwiesen. Bei dieser Reaktion zeigt sich:

a) Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei zunehmender Länge der Kohlenstoffkette.

b) Die sterische Hinderung: sek. Propyljodid reagiert langsamer als norm. Propyljodid.

c) Eine mit unseren Befunden an Gasreaktionen übereinstimmende, sehr stark beschleunigende Wirkung der Carbonylgruppe bei Chloraceton, desgleichen bei Doppelbindung an benachbarten Kohlenstoffatomen (Allylchlorid).

d) Die Wirkung doppelter Substituierung an benachbarten *C*-Atomen ist sehr gering: Äthylenjodid reagiert etwas schneller als Äthyljodid, die entsprechenden Bromide verhalten sich umgekehrt. Von unseren Beobachtungen mit Natriumdampf ebenfalls abweichend ist, dass Trimethylenbromid langsamer reagiert als Propylenbromid.

---

[1]) A. SLATOR, J. chem. Soc. London **85**, 1286. 1904. **87**, 482. 1905. A. SLATOR und D. F. TWISS, J. chem. Soc. London **95**, 93. 1909. [2]) A. SLATOR, J. chem. Soc. London **87**, 482. 1905.

3. Hier wollen wir noch eine Arbeit anführen, bei der der Ionenmechanismus nur indirekt gestützt ist. Es ist die von Wislicenus[1]) im Jahre 1882 studierte Reaktion, bei der wohl zum ersten Male die Frage nach der Haftfestigkeit verschiedener Radikale aufgeworfen wurde, nämlich die Umsetzung

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ HC - Na \\ | \\ C \cdot OC_2H_5 \\ \;\; \diagdown\!\!\diagdown \\ \;\;\;\; O \end{array} + \begin{array}{c} R_2 \;\; R_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ CJ \\ \diagup \\ R_1 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \;\; R_2 \\ | \quad\;\; | \;\; \diagup R_3 \\ H \cdot C - C \\ | \quad\quad\;\; \diagdown R_1 \\ C_2H_5O \cdot C \\ \;\; \diagdown\!\!\diagdown \\ \;\;\;\; O \end{array},$$

die wir als negative Ionenreaktion in der Form schreiben können:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ HC' \cdots \\ | \\ C_2H_5O \cdot C \\ \;\; \diagdown\!\!\diagdown \\ \;\;\;\; O \end{array} \begin{array}{c} R_2 \;\; R_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ C - J \\ \diagup \\ R_1 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ H \cdot C - \\ | \\ C_2H_5O \cdot C \\ \;\; \diagdown\!\!\diagdown \\ \;\;\;\; O \end{array} \begin{array}{c} R_3 \;\; R_2 \\ \diagdown \; \diagup \\ C + J'. \\ \diagdown \\ R_1 \end{array}$$

Der Ionenmechanismus lässt sich begründen durch die erhebliche Dissoziation des Natriumacetessigesters in Alkohol[2]), der als Lösungsmittel verwendet wurde. Die Unwirksamkeit des $Na^{\cdot}$-Ions zur Ablösung des Halogens aus Halogenalkyl ist durch die vorangehend angeführten Untersuchungen von Conant und Slator, sowie durch die Unwirksamkeit verschiedener *Na*-Salze mit chemisch trägen Anionen (Sulfat, Nitrat) bewiesen. Schliesslich ist der bimolekulare Charakter der Reaktion durch die späteren Untersuchungen von Conrad und Brückner[3]) wenigstens für einen Teil der von Wislicenus beschriebenen Fälle nachgewiesen worden. Wislicenus findet:

a) Bei Vergleich der verschiedenen Halogene ist die Haftfestigkeit des Chlors die grösste, die des Jods die geringste.

---

[1]) J. Wislicenus, Lieb. Ann. **212**, 232. 1882. [2]) Siehe Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, II. Erg.-Bd. [3]) M. Conrad und C. Brückner, Z. physikal. Ch. **7**, 283. 1891.

b) Die Haftfestigkeit des Jods an Alkylradikalen nimmt mit steigender Länge der Kohlenstoffkette zu. Das zeigt sich sowohl bei primären als auch bei sekundären Verbindungen.

c) In Übereinstimmung mit dem angenommenen negativen Ionenmechanismus steht es, dass unter den Verbindungen eines Halogens mit isomeren Radikalen die primären die geringsten, die tertiären die grössten Haftfestigkeiten zeigen.

d) Mit unseren Befunden an Gasreaktionen stimmt es überein, dass die Haftfestigkeit des Halogens sich beträchtlich vermindert, wenn der Rest ein primäres, ungesättigtes Radikal ist (Allyl, Benzyl), dagegen bedeutend gesteigert wird, wenn das Halogen zwar an ein primäres, aber ungesättigtes C-Atom (Vinyl) gebunden ist. Auch die vermindernde Wirkung der Carboxylgruppe findet sich wieder, und zwar sowohl wenn das Halogen in α- als auch wenn es in β-Stellung ist (Chloressigester, β-Jodpropionsäureester). Bei Verwendung von Natriummalonsäureester an Stelle von Natriumacetessigester ergeben sich ähnliche Befunde.

4. Die nächste Gruppe, die wir zum Abschluss hier noch betrachten wollen, ist die der vielfach untersuchten Umsetzungen der Alkalialkoholate mit Halogenalkylen. Im Sinne des negativen Ionenmechanismus würde z. B. für Natriummethylat die Reaktion nach dem Schema

$$H_3C\cdot \mathbf{O'} \cdots \overset{R_2\ R_3}{\mathbf{C}} - \mathbf{J} \atop {\quad\quad\quad R_1} \longrightarrow H_3C\cdot \mathbf{O} - \overset{R_3\ R_2}{\mathbf{C}} + \mathbf{J'} \atop {\quad\quad\quad\quad R_1}$$

aufzufassen sein.

Die Ergebnisse der verschiedenen Verfasser, die mit verschiedenen Alkoholaten ausgeführt wurden, sind nicht im gleichen Masse deutlich und zeigen zum Teil bezüglich der uns hier interessierenden Radikale kaum merkliche Abstufungen.

Klare Gesetzmässigkeiten finden sich bei TRONOW und GERSCHEWITSCH[1]). Sie finden in der Propanreihe gegen Natriummethylalkoholat folgende Abstufung (die eingeklammerten Zahlen bedeuten relative Reaktionsgeschwindigkeiten): sek. Propylbromid (1), prim. Propylbromid (5), ferner 1,3-Dibrompropan (12), 1,2-Dibrompropan (33), 1,2,3-Tribrompropan (2450).

[1]) B. W. TRONOW und A. GERSCHEWITSCH, Chem. Ztrblt. **1928**, I, 2924.

Allylverbindungen reagieren rascher als die gesättigten. Die Wirkung der Doppelbindung ist ihrer Grösse nach vergleichbar mit der eines zweiten Halogenatoms.

Der für den negativen Ionenmechanismus charakteristische Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit in Richtung primär → sekundär findet sich in den früheren Untersuchungen von Conrad, Hecht und Brückner[1]), in der die Einwirkung von Natriummethylat, Äthylat und Propylat auf Alkyljodide untersucht wurde. Die Autoren finden ausserdem, dass die Reaktionsfähigkeit von der Natur des Alkoholats abhängt; bei demselben Alkohol nimmt sie mit steigendem Molekulargewicht des Alkyls ab. Ein grosser Unterschied zeigt sich zwischen Methyl und Äthyl, fast gar keiner zwischen Äthyl und Propyl.

Eine Erhöhung der Haftfestigkeit bei verlängerter Kohlenstoffkette tritt auch in den Untersuchungen von Segaller[2]), Cox[3]) und Haywood[4]) auf, welche die Reaktionen von Alkyljodiden mit Natriumphenolat, α- und β-Natriumnaphthylat und Natriumbenzylalkoholat umfassen.

Allyljodid reagiert auch hier rascher als irgendein anderes Alkyljodid. Nur geringfügig und widersprechend ungleichmässig fallen dagegen die Unterschiede zwischen primär und sekundär substituiertem Körper aus. So reagieren sek. Propyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyljodid langsamer, sek. Butyl- und Amyljodid etwas rascher als die entsprechenden primären Verbindungen. Eine sehr ausgesprochene Spitze der Reaktionsgeschwindigkeit findet dagegen Segaller beim tert. Butyljodid[5]).

Zusammenfassend kann über die Einwirkung der Alkoholate gesagt werden, dass zwar die Arbeiten von Tronow und Gerschewitsch und Conrad, Hecht und Brückner einen sehr guten Anschluss an die übrigen negativen Ionenreaktionen bieten, dass aber die Versuche der übrigen Verfasser keine durchgehenden Gesetzmässigkeiten und auch manche inneren Widersprüche zeigen. Da diese Versuche mit

---

[1]) W. Hecht, M. Conrad und C. Brueckner, Z. physikal. Ch. **4**, 273. 1889. M. Conrad und C. Brückner, Z. physikal. Ch. **4**, 631. 1889. [2]) D. Segaller, J. chem. Soc. London **103**, 1154, 1421. 1913. **105**, 106, 112. 1914. [3]) H. E. Cox, J. chem. Soc. London **113**, 666. 1918. [4]) P. Ch. Haywood, J. chem. Soc. London **121**, 1904. 1922. [5]) D. Segaller, J. chem. Soc. London **103**, 1421. 1913. Vgl. auch den Befund von A. Butlerow (Lieb. Ann. **144**, 33. 1867), nach dem tert. Butylchlorid durch Wasser mit „sonderbarer Leichtigkeit“ zersetzt wird.

kalkdestilliertem Alkohol ausgeführt worden sind, der noch mehrere Zehntelprozent Wasser enthält, so ist es möglich, dass im wechselndem Masse eine Nebenreaktion des Wassers mitgewirkt hat. Auch ist eine Einwirkung des Alkohols selbst, wie aus späteren Ausführungen zu ersehen sein wird, möglich.

Einen zusammenfassenden Vergleich der in diesem und dem vorangehenden Abschnitt angeführten Erfahrungen mit den parallelen Beobachtungen an den Reaktionen mit Natriumdampf bietet die nachfolgende Tabelle:

Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeiten bei:

	Natriumdampfreaktionen	Ionenreaktionen: positive Ionen	Ionenreaktionen: negative Ionen
In der Reihe *F—Cl—Br—J*	Zunahme	Zunahme	
Verlängerung der *C*-Kette	Zunahme	überwiegend Abnahme	
Verzweigung der *C*-Kette	keine Wirkung	Abnahme	
Mehrfache Substitution	Zunahme	überwiegend Zunahme[1]	
Halogen an doppelt gebundenem *C*-Atom	Abnahme	Abnahme	
Halogen benachbart zum doppelt gebundenen *C*-Atom	Zunahme	Zunahme	
Carbonylsauerstoff	Zunahme	Zunahme	
Prim. → sek. → tert.	Zunahme	Zunahme	Abnahme

Einen wesentlichen Unterschied weist also die Wirkung einer Verlängerung der Kohlenstoffkette auf. Das zwiespältige Verhalten der Ionenreaktionen in der Folge prim. → sek. → tert. kann, wie oben ausgeführt, als eine Folge der elektrostatischen Richtkräfte des angegriffenen Dipols aufgefasst werden.

5. Hydrolyse und Alkoholyse.

Hiermit findet der Kreis der Reaktionen, den wir zum Vergleich mit unseren Experimenten mit Natriumdampf heranzuziehen vermögen, seinen Abschluss. In vorliegendem Abschnitt wollen wir nur noch einige Reaktionen anführen, die ebenfalls unter Wirkung von Ionen oder ionogenen Körpern vor sich gehen, deren Mechanismus uns aber weniger durchsichtig erscheint.

Von den zahlreichen Umsetzungen organischer Stoffe mit Ionen und ionogenen Körpern, welche wahrscheinlich nicht von dem in den vorangehenden Abschnitten hervorgehobenen Ein-Ionenmechanismus beherrscht sind, seien vor allem die hydro-

[1]) Abweichendes Verhalten bei der Thiosulfatreaktion, siehe S. 175.

lytischen Spaltungen erwähnt. Als erstes Beispiel nehmen wir, unserem Ausgangspunkt entsprechend, die Hydrolyse der Halogenalkyle, welche von Nicolet und Stevens[1]) hinsichtlich der Abstufung des Reaktionsvermögens von primär und sekundär gebundenen Halogenen unternommen worden ist. Untersucht wurde die Alkoholyse und Hydrolyse von prim. und sek. Brom- und Jodpropan in neutralen Gemischen von Alkohol und Wasser. Der Befund liegt in dem Sinne, wie bei positiven Ionenreaktionen, indem sekundär gebundenes Halogen schneller als primär gebundenes abgespalten wird. Auf Grund des kinetischen Ablaufs schliessen die Verfasser, dass es sich um eine Wirkung teils der Wasser-, teils der Alkoholmoleküle handelt. Skrabal[2]), der die allgemeinen Züge der Wasserwirkung zusammenfassend betrachtet hat, reiht die Spaltungen der Halogenkohlenstoffbindungen ebenfalls in die Gruppe, die im erheblichen Masse von undissoziierten Wassermolekülen (dagegen nicht von Wasserstoffionen) bewirkt werden können.

Mit dem soeben besprochenen Gebiet ist der Gegenstand einer älteren Untersuchung von Burke und Donnan[3]) verwandt, die übrigens den tatsächlichen Ausgangspunkt für die Arbeit von Nicolet und Stevens gebildet hat. Untersucht wurde die Abspaltung von Jod aus organischen Verbindungen unter Einwirkung von $AgNO_3$ in Alkohol mit verschiedenen Mengen beigemischten Wassers. Die Umsetzung ist in hohem Masse und in wenig durchsichtiger Weise vom Wassergehalt abhängig. Es entsteht Salpetersäure, Alkohol, Äther und etwas Alkylnitrat. Ammonium- und Calciumnitrat wirken beschleunigend, Salpetersäure nicht (also keine Wasserstoffionenwirkung). Die Verfasser meinen, dass zum Teil das undissoziierte $AgNO_3$-Molekül wirksam ist. Nicolet und Stevens gründen auf einige parallele Erscheinungen zwischen ihren Versuchen und denen von Burke und Donnan die Schlussfolgerung, dass es sich hier um eine Reaktion von Wasser bzw. Alkohol handelt, bei der das $AgNO_3$ lediglich eine zusätzliche Rolle spielt. Die Abstufungen der Haftfestigkeit, die bei der $AgNO_3$-Reaktion zutage treten, sind recht unübersichtlich. Interessant ist, dass auch hier das in sekundärer Stellung befindliche Halogen (sek. Propyljodid) das reaktionsfähigere ist.

Wir haben hier davon gesprochen, dass die Hydrolyse und Alkoholyse durch die undissoziierten Wasser- bzw. Alkoholmoleküle bewirkt wird. Diese Vorstellung spielt auch, wie erwähnt, bei der sauer bzw. alkalisch katalysierten Hydro- und Alkoholyse als Unterlage der reaktionskinetischen Analyse eine Rolle. Ohne etwa die Berechtigung dieses Mechanismus bestreiten zu wollen, muss doch festgestellt werden, dass sich ein solcher nicht auf Grund von Untersuchungen über das Zeitgesetz der Reaktion von einer gemeinsamen Wirkung der beiden Ionen unterscheiden lässt; denn es würde eine gemeinsame Wirkung zweier Ionen stets dem Produkt aus deren Konzentration proportional sein, also auch proportional der Konzentration bzw. der aktiven Masse des Moleküls, das von den beiden Ionen gebildet wird.

Erwähnt sei noch, dass die Esterspaltungen durch $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen in analoger Weise aufgefasst werden können zu den organisch-chemischen Ionenreaktionen, die wir in den vorangehenden beiden Abschnitten besprochen haben. Allerdings kann sich hier sowohl der positive als auch der negative Ionenmechanismus

[1]) B. H. Nicolet und R. D. Stevens, J. Am. chem. Soc. **50**, 135. 1928. [2]) A. Skrabal, Z. Elektrochem. **33**, 322. 1927. [3]) K. A. Burke und F. G. Donnan, J. chem. Soc. London **85**, 555. 1904. Z. physikal. Ch. **69**, 148. 1909.

und auch die Überlagerung der beiden in zwei verschiedenen Formen abspielen, weil das anzugreifende Dipol der Ester, Äther usw. zwei positive Enden hat[1]). (Wir haben diesen Umstand bereits bei der Spaltung von Äthern durch $H^{\cdot}$-Ionen erwähnt.) Es ergibt sich somit für den Mechanismus eine so grosse Zahl von Möglichkeiten, dass keine scharfen Forderungen abgeleitet werden können.

Hier ist die Gelegenheit, auch noch auf die verwandten Vorstellungen hinzuweisen, die LOWRY[2]) über die katalytische Einwirkung von zwei Ionen sowie im Anschluss daran von den „Protonendonatoren" und „Protonenacceptoren" entwickelt hat. Ein charakteristisches Beispiel, an dem LOWRY seine Ansichten angewendet hat, ist die Enolisierung eines Ketons. Auf Grund seines Befundes, der für die katalytische Einwirkung das Vorhandensein von zwei Ionen notwendig macht, nimmt er eine Anlagerung beider Ionen an und stellt sich vor, dass unter Wirkung ihres elektrischen Feldes eine Wanderung von Protonen nach dem negativen Ion unter gleichzeitiger Abgabe eines Protons an das negative Ion vor sich geht.

Die Vorstellung, die wir uns von der chemischen Einwirkung von Ionen gemacht haben, schliesst sich eng an die LOWRYsche Theorie katalytischer Protonenwanderung an. Daher würde auch die oben angedeutete Anwendung dieser Vorstellung auf die katalytische Esterspaltung ungefähr dasselbe Bild ergeben, das sich LOWRY von dieser macht.

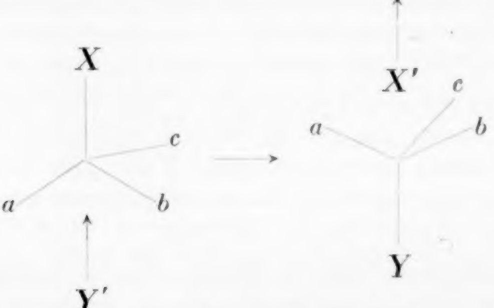
---

[1]) Diese Alternativen, nach denen die Verseifung gehen könnte, berühren das schon längst diskutierte Problem (vgl. die Zusammenstellung bei HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. I, S. 288, Leipzig 1931. W. HÜCKEL und E. FRANK, Lieb. Ann. **477**, 137. 1927), ob der Brückensauerstoff bei der Verseifung zum Alkohol oder zur Säure geht: Der Mechanismus, bei dem das Ion das Dipol von der Seite des Säurerestes angreift, würde dieses Sauerstoffatom beim Alkohol belassen und somit die Schlüsse bestätigen, die man aus der Unveränderlichkeit des Drehungssinnes bei Verseifung von Estern optisch aktiver Alkohole sowie aus der Entstehung von Mercaptanen bei der Verseifung von Thioestern gezogen hat (W. MICHLER, Lieb. Ann. **167**, 184. 1875. J. HOUBEN und K. M. L. SCHULTZE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 3229. 1911). A. SKRABAL und M. BELAVIČ (Z. phys. Ch. **103**, 451. 1921) kommen auf Grund kinetischer Messungen allerdings zu dem Schluss, dass die Spaltung an den beiden Stellen mit annähernd gleicher Wahrscheinlichkeit erfolgt.

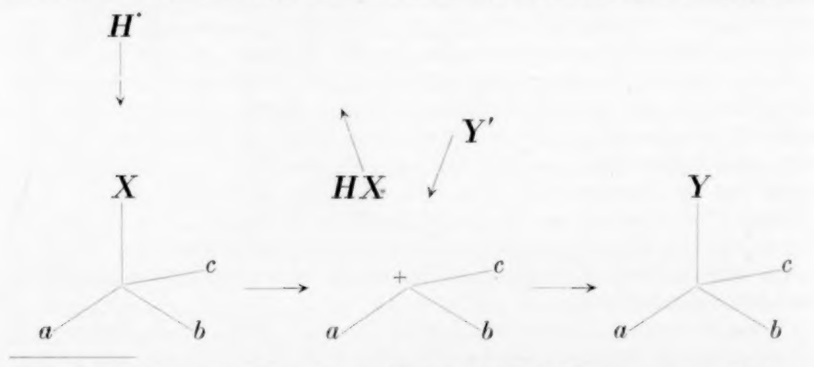
[2]) TH. M. LOWRY, J. chem. Soc. London **127**, 1371. 1925. TH. M. LOWRY und C. M. RICHARDS, J. chem. Soc. London **127**, 1385. 1925. TH. M. LOWRY und FAULKNER, J. chem. Soc. London **129**, 2554. 1927. Vgl. auch G. M. SCHWAB, Die Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik, S. 93ff., Berlin 1931.

6. Optische Umlagerungen.

Wie bereits zu Anfang der Arbeit erwähnt, wäre zu erwarten, dass die elektrischen Kräfte eines Dipols $C-X$ dahin wirken, dass ein Anion Y', das in eine Verbindung $\overset{a\ \ b}{C}-X$ (mit c) an Stelle von X eingeführt wird, sich an die „Rückseite“ des C-Atoms anheftet, gemäss dem Schema:



Dies ist das bekannte Schema der Umkehrung der Symmetrie des Kohlenstoffatoms durch Substitution[1]). Es wäre somit zu erwarten, dass negative Ionen eine sterische Umkehrung bewirken. Eine Umkehrung der optischen Symmetrie sollte auch dann eintreten, wenn ein positives und ein negatives Ion gemeinsam reaktionstreibend wirken. Dagegen könnte keine Umkehrung erfolgen, im Falle, dass die Reaktion allein durch die $H^{\cdot}$-Ionen bewirkt wird nach dem Schema:



[1]) Vgl. GADAMER, J. pr. Ch. (2) **87**, 328. 1913. J. MEISENHEIMER, Lieb. Ann. **456**, 126. 1927. Herrn H. MARK, der uns auf diese Übereinstimmung und damit auf die optischen Konsequenzen unserer Vorstellung aufmerksam gemacht hat, möchten wir nochmals herzlichen Dank sagen.

Diese Voraussagen sind an den Beispielen optischer Beeinflussungen, die in der Literatur vorliegen, schwer zu prüfen, weil nur in wenigen Fällen das Vorhandensein einer Ionenreaktion und dazu auch noch die nähere Kenntnis über die Wirkungsweise der Ionen von vornherein sicherstellbar ist.

Die beste Bestätigung scheinen uns die Umesterungen zu bieten, für die PHILLIPPS und Mitarbeiter[1]) einige Beispiele geliefert haben. Bei der Einwirkung von benzoesaurem Kalium auf α-Brompropionsäure bzw. p-toluolsulfosaurem Ester der α-Milchsäure tritt eine Umkehrung ein. Dasselbe Verhalten zeigt sich bei mehreren analogen Umsetzungen. Dasselbe steht im Einklang mit der Annahme eines Ionenmechanismus, der in diesem Falle nur in einer Einwirkung des Anions bestehen kann.

Als zweites Beispiel kann die Verseifung solcher optisch-aktiver Halogenalkyle angesprochen werden, bei denen die primäre Abspaltung des Halogens nicht durch Lactonbildung[2]) erfolgt (oder erfolgen könnte), nämlich der Halogenester von Alkoholen[3]) und von Oxysäuren mit veresterten Carboxylgruppen[4]). Diese lassen sich nur in alkalischer Lösung verseifen und liefern dann stets ein optisch umgekehrtes Produkt.

Angeführt sei hier noch die racemisierende Wirkung der Halogenionen auf die halogensubstituierten Bernsteinsäuren und ähnliche Verbindungen[5]). Zur Erklärung dieser Erscheinung nimmt HOLMBERG[6]) an, dass dabei eine Atomaustauschreaktion

$$J' + \overset{R_2\ R_3}{\underset{R_1}{C}} - J \longrightarrow J - \overset{R_3\ R_2}{\underset{R_1}{C}} + J'$$

unter optischer Umkehrung vor sich geht. Das wäre — da die Atomaustauschreaktion eine typische Anionenwirkung darstellt — im Ein-

[1]) H. PHILLIPS, J. chem. Soc. London **123**, 44. 1923. J. KENYON, H. PHILLIPS und H. G. TURLEY, J. chem. Soc. London **127**, 399. 1925. H. PHILLIPS, J. chem. Soc. London **127**, 2365. 1925. G. A. C. GOUGH, H. HUNTER und J. KENYON, J. chem. Soc. London **1926**, 2052. [2]) B. HOLMBERG, J. pr. Ch. (2) **87**, 456. 1913. **88**, 553. 1913. [3]) MACKENZIE, J. chem. Soc. London **103**, 687. 1913. [4]) E. FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 503. 1907. TH. PURDIE und S. WILLIAMSON, J. chem. Soc. London **69**, 820. 1896. P. WALDEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 135. 1896. P. WALDEN, Optische Umkehrerscheinungen, S. 38, 49, 51, Braunschweig 1919. [5]) B. HOLMBERG, J. pr. Ch. (2) **88**, 580. 1913. A. WESTERLUND, Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1179. 1915. [6]) HOLMBERG, loc. cit., S. 584.

klang mit unserer sterischen Auffassung. Doch sprechen wichtige Argumente dafür, dass statt der HOLMBERGschen Hypothese vielfach, oder vielleicht auch stets, die Zwischenbildung eines optisch symmetrischen Enols anzunehmen ist[1]).

Für den Ersatz der Hydroxylgruppe unter Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren haben es die energetischen Erwägungen auf S. 172f. nahegelegt, dass hier beide Ionen reaktionstreibend wirken. Dementsprechend wäre optische Umkehrung zu erwarten. Das trifft nach MACKENZIE zu bei der β-Phenyl-β-oxypropionsäure[2]), die durch HCl unter Inversion in die entsprechende Chlorverbindung verwandelt wird. Ebenso findet LEVENE[3]), dass α-Phenyläthylalkohol und α-Phenylpropylalkohol mit Bromwasserstoffsäure unter Rotationswechsel in die Bromide übergehen. Dagegen beobachtet er bei der Verwandlung einiger homologer Alkohole keine Umkehrung des Rotationssinnes. Es erscheint jedoch nicht ausgeschlossen, dass hier trotz Erhaltung der Drehrichtung eine Umkehr der Symmetrie in der Konfiguration stattfindet[4]).

Die zahlreichen Fälle von Ionenreaktionen, in denen die Spaltung einer Sauerstoffbrücke vor sich geht, lassen wir hier unerwähnt, weil bei solchen Reaktionen zu viele Möglichkeiten offen stehen. Die sonstigen Reaktionen, deren stereochemische Wirkung an optisch-aktiven Körpern untersucht worden ist, gehören nicht in das Gebiet der Ionenreaktionen.

7. Weitere Untersuchungen über Haftfestigkeit.

Zum Schluss lassen wir noch eine kurze Übersicht über die Arbeiten folgen, welche die Haftfestigkeit von Radikalen auf Grund von komplizierteren Reaktionen zu ermitteln bemüht waren. Es handelt sich um die verschiedenen Anlagerungen bzw. Abspaltungen, sowie auch Umlagerungen, deren Mechanismen man sich zur Zeit zwar im einzelnen noch nicht vorstellen kann, deren Ablauf aber jedenfalls

---

[1]) WAGNER-JAUREGG, Monatsh. Ch. **53/54**, 797. 1929. Siehe auch G. SENTER und M. WARD, J. chem. Soc. London **125**, 2137. 1924. FREUDENBERG, Stereochemie, Artikel von WAGNER-JAUREGG. [2]) MACKENZIE und F. BARROW, J. chem. Soc. London **99**, 1910. 1911. MACKENZIE und H. B. P. HUMPHNES, J. chem. Soc. London **97**, 121. 1910. Vgl. auch LE BEL, Bl. Soc. chim. France (3) **7**, 552. 1892. **9**, 676. 1893. R. W. RICHARD und J. KENYON, J. chem. Soc. London **99**, 45. 1911. (B) **45**, 1592. 1912. P. WALDEN, loc. cit. S. 85—89. [3]) LEVENE, J. biol. Chem. **70**, 355. 1927. [4]) Vgl. ähnliche Fälle bei A. LEVENE, Chem. Ztrblt. **1931**, II, 3320ff. **1932**, I, 812, 1652, 2449.

nicht nach dem einfachen Schema $a + bc \rightarrow ab + c$ vor sich gehen kann, sondern die Kombination von mehr als einer gesprengten und einer abgeschlossenen Bindung in sich schliesst.

1. Addition von Halogenalkylen an tertiären Aminen[1].

$$(C_2H_5)_3N + CH_3J = [(C_2H_5)_3NCH_3]J.$$

Hier werden mindestens eine Bindung gelöst, zwei abgeschlossen.

2. Bromcyanspaltung von tertiären Aminen oder organischen Sulfiden nach J. v. Braun[2].

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>N - R_3 + BrCN \begin{cases} \nearrow R_1R_2N \cdot CN + R_3Br \\ \rightarrow R_1R_3N \cdot CN + R_2Br \\ \searrow R_2R_3N \cdot CN + R_1Br \end{cases}$$

Mindestens zwei Bindungen gelöst, zwei geschlossen.

3. Chlorphosphormethode für die Spaltung benzoylierter sekundärer Amine (J. v. Braun und Weismantel)[3].

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>N - \underset{\underset{O}{\|}}{C} \cdot C_6H_5 + PCl_5 = \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>N - \underset{\underset{Cl_2}{|}}{C} \cdot C_6H_5 + POCl_3,$$

bei 140°

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>N - \underset{\underset{Cl_2}{|}}{C} \cdot C_6H_5 \begin{cases} \nearrow R_1N = \underset{\underset{Cl}{|}}{C} \cdot C_6H_5 + R_2Cl \\ \searrow R_2N = \underset{\underset{Cl}{|}}{C} \cdot C_6H_5 + R_1Cl \end{cases}$$

Mindestens zwei Bindungen gelöst, zwei geschlossen.

4. Pinakolinumlagerungen von Meerwein[4].

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\underset{\underset{OH}{|}}{C} - \overset{\overset{OH}{|}}{C}\!\!<\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\underset{|}{C} - \overset{\overset{\overset{:}{O}}{|}}{C}\!\!<\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O$$

---

[1]) N. Menschutkin, Z. physikal. Ch. **5**, 589. **1891.** Preston und Jones, J. chem. Soc. London **101**, 1930. 1911. B. W. Tronow, Chem. Ztrblt. **1927**, II, 1145. **1928**, I, 2924. [2]) J. v. Braun und Moldaenke, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 2165. 1923. [3]) J. v. Braun und Weismantel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 3165. 1922. [4]) H. Meerwein, Lieb. Ann. **419**, 121. 1919.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C - \overset{\overset{\displaystyle :}{O}}{\overset{|}{C}}\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!-\!C - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - CH_3 .$$

Mindestens eine Bindung gelöst, zwei geschlossen.

5. Kinetische Untersuchung der Aufspaltung von Benzoxazolderivaten durch Säuren nach SKRAUP und MOSER[1]).

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix} N \\ O \end{matrix}\!>\!C - R + H_2O = C_6H_4\!<\!\begin{matrix} NH \cdot COR \\ OH \end{matrix}$$

Mindestens zwei Bindungen gelöst, drei geschlossen.

6. Thermische Spaltung von Indazoliumsalzen und dergleichen von K. v. AUWERS und Mitarbeitern[2]).

$$\left[C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CH \\ NR' \end{matrix}\!>\!NR\right]Cl \;\begin{matrix} \nearrow C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CH \\ N \end{matrix}\!>\!NR + R'Cl \\ \searrow C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CH \\ NR' \end{matrix}\!>\!N + RCl \end{matrix}$$

Mindestens zwei Bindungen gelöst, zwei geschlossen.

Bei diesen und einigen mit ihnen verwandten Umsetzungen lassen sich folgende Züge der Haftfestigkeit erkennen.

1. Wo die homologe Folge der Halogene Chlor, Brom, Jod geprüft wurde, erwies sich eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit in dieser Richtung.

2. Die Verlängerung der C-Kette Methyl, Äthyl, Propyl usw. ergibt hier im Gegensatz zu den Ionenreaktionen und in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen zuweilen eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit[3]), welche allerdings auch bei einer Reaktion nicht durch die ganze Reihe durchhält. Auffällig ist, dass die Methylverbindung oft langsamer reagiert als die Äthylverbindung.

3. In der Reihe prim., sek., tert. findet sich durchweg eine Abnahme des Reaktionsvermögens, das auf sterische Hinderung hinweist.

---

[1]) S. SKRAUP und M. MOSER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 1080. 1922.
[2]) K. v. AUWERS und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 1340. 1925. **61**, 100. 2411. 1928. Lieb. Ann. **472**, 287. 1929. [3]) H. MEERWEIN, loc. cit. S. SKRAUP und M. MOSER, loc. cit. K. v. AUWERS und F. BERGMANN, Lieb. Ann. **472**, 287. 1929.

4. Die sogenannten negativierenden Gruppen

$$(-C=O,\ -C=C-C-)$$

erweisen sich an vielen Beispielen durchweg als reaktionsfördernd.

Es ist unverkennbar, dass selbst bei diesen komplizierten Reaktionen gewisse reaktionsfördernde Faktoren (besonders die Wirkung der unter Punkt 1 und 4 genannten Gruppen) regelmässig auftreten, welche eine Verwandtschaft dieser Vorgänge miteinander sowie mit den Ionenreaktionen und darüber hinaus mit den von uns untersuchten Natriumdampfreaktionen bezeugen. Es wäre verfrüht, hier eine eingehende Deutung der Verbundenheit so verschiedener chemischer Reaktionen vorzuschlagen. Doch darf wohl erwähnt werden, dass die von WIGNER[1]) begründete Auffassung, gemäss der die chemischen Reaktionen überwiegend nach dem adiabatischen Mechanismus verlaufen, dem LONDONschen Ansatz der Aktivierungsenergie[2]) eine allgemeine Bedeutung zuweist. Danach kann es aber bei sehr verschiedenen und recht komplizierten Reaktionen zu einer parallelen Abstufung der Reaktionsfähigkeit kommen, z. B. wenn in der betreffenden Folge die Grösse sämtlicher mit dem bezüglichen Radikal verbundener Valenzenergien sich in derselben Richtung verändert. Man überzeugt sich hiervon leicht durch Betrachtung des Energieausdruckes von vier Atomen, wenn man sich in diesem die drei Valenzenergien, die mit einem Atom verbunden sind, sämtlich vergrössert oder vermindert denkt.

Zusammenfassung.

1. Die Gesetzmässigkeiten, welche bei der im ersten Teil mitgeteilten Untersuchung organisch-chemischer Gasreaktionen zutage getreten sind, geben Anlass zu einem Vergleich mit analogen Untersuchungen der organischen Chemie über die Haftfestigkeit organischer Radikale. Dabei stösst man auf die Schwierigkeit, dass man den Mechanismus der organisch-chemischen Reaktionen nicht kennt und, soweit man ihn doch beurteilen kann, er meist sehr kompliziert erscheint. Es wird also von allen Reaktionen, die hier in Frage kommen, eine kleine Gruppe ausgesondert, für die die Annahme eines verhältnismässig einfachen Mechanismus zulässig erscheint, und diese Gruppe mit den Natriumdampfreaktionen verglichen.

---

[1]) E. WIGNER, loc. cit. S. 161. [2]) Siehe z. B. F. LONDON, Quantentheorie und Chemie in Leipziger Vorträge **1928**, 59. SOMMERFELD-Festschrift, S. 104, Leipzig 1928. Z. Elektrochem. **35**, 552. 1929.

2. Als solche besonders einfache Umsetzungen betrachten wir die Ionenreaktionen, namentlich die Einwirkung eines Anions (a_1') auf die Verbindung Ra_2 unter Freisetzung des negativen Substituenten a_2 nach dem Schema

$$a_1' + Ra_2 \longrightarrow a_1R + a_2',$$

desgleichen die Einwirkung eines Wasserstoffions auf eine $C-O$-Gruppe nach dem Schema

$$H^{\cdot} + \underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{O}} - R \longrightarrow \underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{HO}} + R^{\cdot}.$$

Es können auch beide Ionen gleichzeitig „reaktionstreibend" wirken.

3. Unter Annahme, dass der Angriff des reaktionstreibenden Ions unter Einwirkung der elektrischen Kräfte des Dipols stets von der freien (also der aufzuspaltenden Bindung abgewendeten) Seite des Atoms erfolgt, mit dem es die neue Bindung eingeht, wird geschlossen:

a) dass bei Einwirkung negativer Ionen eine sterische Hinderung auftreten kann, beim $H^{\cdot}$-Ionenmechanismus dagegen nicht;

b) dass beim negativen Ionenmechanismus eine optische Umkehrung zu erwarten ist.

4. Die Durchprüfung des gesamten in der Literatur zugänglichen Versuchsmaterials hat erwiesen:

a) Fasst man zunächst alle nach positivem und negativem Ionenmechanismus verlaufenden Reaktionen zusammen, indem man nur die Fälle beiseite lässt, wo sterische Hinderung vorkommen kann, so zeigt sich bei Vergleich dieser Reaktionen mit den entsprechenden Reaktionen des *Na*-Dampfes durchweg eine Übereinstimmung in der reaktionsbeschleunigenden Wirkung von Kohlenstoffdoppelbindungen in Nachbarstellung, sowie von Carbonylsauerstoff. Unter Weglassung einiger uns undeutlich erscheinender Fälle ist der Parallelismus ebenso ausgesprochen in der Reaktionsbeschleunigung durch mehrfache Substitution. Gleichlautend ist die reaktionshindernde Wirkung der Kohlenstoffdoppelbindung auf den am doppelt gebundenen Kohlenstoff haftenden Substituenten. Dagegen wirkt die Verlängerung der Kohlenstoffkette meistens, besonders beim Übergang von Methyl zu Äthyl, stark verlangsamend, während bei den Gasreaktionen mit *Na*-Dampf eine Abstufung in der entgegengesetzten Richtung vorzuliegen scheint.

b) Die Reaktionen, die über das $H^{\cdot}$-Ion verlaufen, zeigen beim Übergang von der primären zur sekundären und tertiären Lage des Substituenten eine Zunahme des Reaktionsvermögens, ähnlich wie die Gasreaktionen mit Natriumdampf.

c) Entgegengesetzt verhalten sich die über das negative Ion verlaufenden Umsetzungen, was in Übereinstimmung mit der Erwartung steht, dass hier sterische Hinderung besteht.

d) In allen Fällen, in denen wir die Einwirkung von negativen Ionen anzunehmen hatten, tritt bei Einwirkung auf optisch-aktive Körper eine optische Umkehrung ein, soweit man die zur Zeit angenommenen Konfigurationen zugrunde legt. Ausserdem findet sich auf diese Weise eine Deutung der racemisierenden Wirkung von Halogenionen, indem man ihr eine unter Umkehrung der Konfiguration eintretende Atomaustauschreaktion, die bis zum Gleichgewicht der beiden Antipoden führt, zugrunde legt.

Über die Photobromierung des Benzols.

Von

E. Rabinowitsch.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 8. 32.)

1. Beschreibung eines lichtstarken Monochromators. 2. Bestimmung der Quantenausbeute der Bromierung des Benzols in Abhängigkeit von der Wellenlänge, Lichtintensität, Konzentration und Temperatur. 3. Vergleich mit früheren Messungen. 4. Diskussion der thermischen und der photochemischen Bromierungsreaktion.

Konstruktion eines lichtstarken Monochromators.

Bei photochemischen Versuchen im monochromatischen Licht ist man meist auf die stärksten Spektrallinien des Quecksilberbogens oder eines Funkens angewiesen, da man nur in diesen eine genügend hohe Intensität hat. (Damit eine photochemische Reaktion mit der Quantenausbeute Eins nach 1 Stunde chemisch messbar wird, muss man mindestens 10^{14} bis 10^{15} Quanten in der Sekunde einstrahlen.) Für viele Zwecke ist es aber von Interesse, die Abhängigkeit des photochemischen

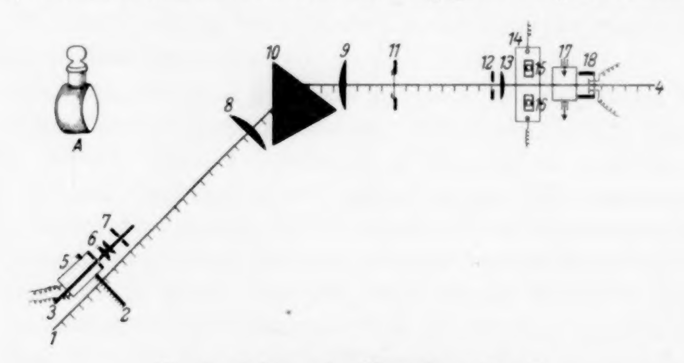


Fig. 1. Schema des Monochromators.

1, 2, 3, 4 Zeissschienen mit Millimeterteilung. *5* Bogenlampe nach Woyle (25 Amp., automatische Regulierung). *6* Kollimatorlinsen (Quarz). *7* Kollimatorspalt. *8, 9* Quarzglaslinsen, 12 cm Durchmesser, 70 cm Brennweite. *10* Prisma aus Quarzglasplatten 15 × 20 cm, wassergefüllt. *11* Verschluss. *12* Austrittsspalt. *13* Quarzlinse zur Herstellung eines parallelen Bündels. *14* Elektrisch heizbare Küvette mit zwei Reaktionsgefässen, *15* und *16*, die abwechselnd in den Strahlengang gebracht werden können. *17* Wasserdurchflossenes Fenster. *18* Grossoberflächen-Thermosäule nach Moll. *A* Reaktionsgefäss (2 cm Durchmesser, 1·5 cm Tiefe).

Prozesses von der Wellenlänge kontinuierlich verfolgen zu können. Es wurde daher der in Fig. 1 schematisch dargestellte lichtstarke Monochromator gebaut. Seine Einrichtung ist aus der Figur klar. Die Einstellung auf verschiedene Wellenlängen geschieht durch Parallelverschiebung des Teils 5—6—7 längs der Schiene 2 und der Linsen 8 und 9 auf den Schienen 1 und 4. Der Monochromator wurde mit den *Hg*-Linien für das Gebiet 2500 bis 6000 Å geeicht und die Einstellungen für alle Wellenzahlen zwischen 15000 und 40000 cm^{-1} von 500 zu 500 cm^{-1} interpoliert. Die Breiten der Spalten 7 und 12 wurden so eingestellt, dass aus dem Spektrum immer ein Streifen von 250 cm^{-1} ausgeschnitten wurde. Durch die optische Unvollkommenheit der Linsen 8 und 9 wurde der Grad der Monochromasie etwas verschlechtert; immerhin genügte die Anordnung, um den Einfluss der Wellenlänge in Stufen von 500 zu 500 cm^{-1} verfolgen zu können.

Fig. 2. Energieverteilung im Kohlebogen.

Die Intensität der in dieser Weise erreichten monochromatischen Beleuchtung ist aus Fig. 2 ersichtlich. Die Ordinaten bedeuten die Anzahl der durch den Beleuchtungsspalt in der Sekunde hindurchgehenden Quanten. Die Maxima entsprechen den *CN*-Banden bei 3328, 3590, 3883 und 4216 Å. Etwas mehr Energie im Ultraviolett erhält man durch Benutzung von verkupferten sogenannten Beckkohlen.

Die beiden Reaktionsgefässe 15 und 16 konnten abwechselnd in den Strahlengang gebracht werden. Die Lichtenergie wurde mit der Thermosäule 18 gemessen, die für kleine Intensitäten mit einem Spiegelgalvanometer, für grössere Intensitäten mit einem Türmchengalvanometer verbunden wurde. Sie wurde mit einer Hefner-Kerze in 1 m Abstand geeicht; dabei wurde das Schutzfenster entfernt und an seine Stelle eine Blende von genau 1 cm^2 Fläche gesetzt. Als Mittel aus etwa 100 Ablesungen, die um ± 1 mm schwankten, wurde ein Ausschlag von 46 mm auf der Skala des Spiegelgalvanometers festgestellt. Daraus berechnet sich die Empfindlichkeit der Kombination Thermosäule—Spiegelgalvanometer zu:

$$20{\cdot}43 \text{ Erg/sec pro } 1 \text{ mm Ausschlag.}$$

Auf Quanten umgerechnet, erhält man

$$1{\cdot}04 \cdot 10^{17} \cdot \lambda \text{ Quanten/sec pro 1 mm Ausschlag,}$$

wobei λ die Wellenlänge in Zentimeter bedeutet.

Die Empfindlichkeit des Türmcheninstruments war:

$$1{\cdot}32 \cdot 10^{19} \cdot \lambda \text{ Quanten/sec pro } 1^\circ \text{ Ausschlag.}$$

Die im Reaktionsgefäss absorbierte Anzahl von Quanten wurde aus der Verkleinerung des Galvanometerausschlags bestimmt, die man erhielt, wenn man in den Strahlengang das Gefäss mit dem Reaktionsgemisch an die Stelle eines Gefässes mit dem reinen Lösungsmittel einschob. Es musste eine Korrektur auf die Reflexion angebracht werden. Diese beträgt in erster Näherung:

$$J_a = \frac{1 + 3R(1-A)}{1-3R} J,$$

wo J_a die wirklich absorbierte Intensität, J die beobachtete Energiedifferenz, A den im Gefäss absorbierten Bruchteil der auffallenden Strahlung und R den Reflexionskoeffizienten für die Grenzfläche Quarz—Luft bedeutet. Wenn man J in Millimetern des Spiegelgalvanometerausschlags misst, so erhält man für die Anzahl der in der Zeit t (in Sekunden) absorbierten Quanten:

$$N_{h\nu} = \frac{1 + 3R(1-A)}{1-3R} J \cdot 1{\cdot}04 \cdot 10^{17} \lambda t \text{ Quanten.} \qquad (1)$$

Wenn $A = 1$ ist (vollständige Absorption), so beträgt der Korrektionsfaktor etwa $1 + 3R$, also etwa 1·15.

Die Genauigkeit der Messung hängt wesentlich von der Konstanz der Lichtquelle ab. Die schnellen Intensitätsschwankungen der Lampe betrugen bei ruhigem Brennen 5 bis 8 %; daneben gibt es manchmal noch einen langsamen systematischen Gang. Man muss also durch zahlreiche Einzelmessungen (z. B. 12 Ablesungen in 2 Minuten) eine Mittelwertbildung ermöglichen und diesen Mittelwert etwa jede 15 Minuten während des Versuchs nachprüfen.

Versuche über die Photobromierung des Benzols.

Als erste Reaktion wurde mit der beschriebenen Apparatur die Photobromierung des Benzols untersucht. In das auf Fig. 1 A dargestellte Reaktionsgefäss wurden 5 cm³ einer Br_2-Lösung in Benzol (Kahlbaum pro Analyse, über Na getrocknet) eingefüllt und das Gemisch gewöhnlich etwa 1 Stunde lang bestrahlt. Der Br_2-Gehalt wurde in der bestrahlten Probe und in zwei bis drei Leerproben derselben Lösung durch Titrierung mit Kaliumjodid und einer 0·01 norm.

Thiosulfatlösung unter starkem Umschütteln bestimmt. Es hat dabei keinen Zweck, Stärke zuzusetzen, denn das meiste Jod geht in die Benzolschicht über, deren Rotfärbung einen empfindlicheren Indicator darstellt, als die Blaufärbung der wässerigen Schicht.

Wenn für die Leerprobe a cm³ 0·01 norm. Thiosulfatlösung verbraucht wurden, und für die bestrahlte Probe b cm³, so beträgt die Anzahl der umgesetzten Br_2-Moleküle:

$$\Delta N_{Br_2} = (a-b)\cdot 3\cdot 10^{18}, \tag{2}$$

da ein Liter einer normalen Thiosulfatlösung $6\cdot 10^{23}$ Br-Atomen entspricht. Die Quantenausbeute α beträgt nach (1) und (2):

$$\alpha = \frac{\Delta N_{Br_2}}{N_{h\nu}} = \frac{1-3R}{1+3R(1-A)}\cdot\frac{a-b}{0{\cdot}035\, J\lambda t}\cdot\frac{Br_2\text{-Mol}}{\text{Quant}}. \tag{3}$$

Die Dunkelreaktion kann, wie die Versuche gezeigt haben, bei Zimmertemperatur neben der Lichtreaktion vernachlässigt werden. Bei höheren Temperaturen (z. B. 50° C) gibt sie Anlass zu einer kleinen Korrektur, die praktisch dadurch eliminiert wurde, dass die Leerproben zusammen mit der bestrahlten Probe erwärmt wurden.

Die Quantenausbeute α wurde in etwa 40 Messungen bei verschiedener Wellenlänge, Lichtintensität, Temperatur und Bromkonzentration bestimmt. Bei Zimmertemperatur wurden Werte zwischen 0·4 und 0·9 gefunden; bei Temperaturerhöhung übersteigt α den Wert Eins und erreicht bei 60° C etwa 1·7. Die erhaltenen Werte zeigten eine ziemlich starke Streuung, was zum grossen Teil auf die zuerst nicht genügend beachtete Temperaturkonstanz zurückzuführen ist; der Temperaturkoeffizient ist so hoch, dass es bereits einen Unterschied von 20% ausmacht, wenn die Zimmertemperatur 21° statt 17° beträgt. Die Abhängigkeit der Quantenausbeute von den einzelnen Versuchsbedingungen, soweit sie aus den Versuchen ersichtlich war, soll zunächst kurz dargestellt werden.

Abhängigkeit von der Wellenlänge. In Fig. 3 sind die Werte für eine Reihe von Wellenlängen zusammengestellt. Man sieht, dass zwischen 3000 und 5500 Å (33000 und 18000 cm⁻¹) die Ausbeute nicht merklich von der Wellenlänge abhängt. Die Überschreitung der Konvergenzgrenze, die im Spektrum des gasförmigen Broms bei 19600 cm^{-1} liegt, scheint keinen Einfluss auf die Ausbeute zu haben; dagegen fällt die Ausbeute, wie aus dem ersten Wert links ersichtlich, bei der Annäherung an die Dissoziationsgrenze (15900 cm^{-1} im Br_2-Dampf) etwas ab. Wegen der geringen Absorption in diesem Gebiet wurde der α-Wert bei 16500 cm^{-1} in Fig. 3 bei einer mittleren Br_2-

Konzentration von 6·5 · 10^{18} Mol/cm³ gewonnen, während sich alle anderen Werte auf eine Konzentration von etwa 2 · 10^{18} Mol/cm³ beziehen. Da die Ausbeute im allgemeinen mit der Br_2-Konzentration zunimmt, könnte der Abfall in Wirklichkeit noch etwas stärker sein, als in Fig. 3 angedeutet ist.

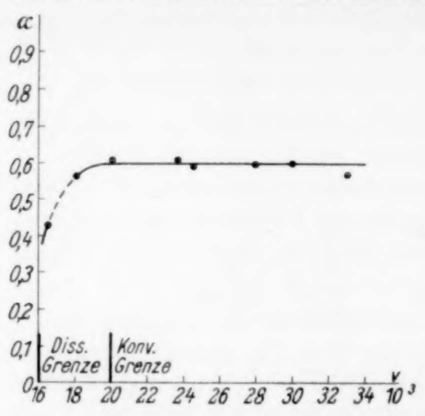


Fig. 3. Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Frequenz. Mittlere Br_2-Konzentration 2 · 10^{18} Mol/cm³; $t = 20°$ C.

Abhängigkeit von der Lichtintensität. In dem untersuchten Intensitätsbereich 5 bis 50 · 10^{14} Quanten/sec · cm² zeigte sich keine starke Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Lichtintensität. In Fig. 4 sind vier Messungen zusammengestellt, die an derselben Lösung und bei gleicher Wellenlänge unter Vorschalten von Graugläsern ausgeführt wurden. Ob der schwache Abfall von α mit wachsender Intensität reell ist, kann nicht endgültig behauptet werden, scheint aber wahrscheinlich zu sein.

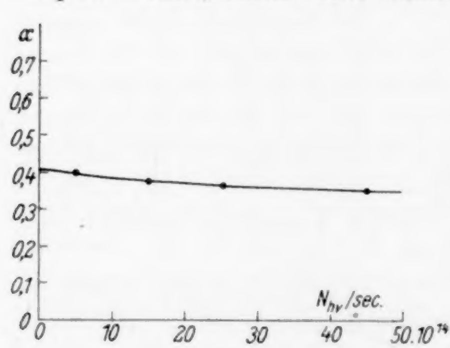


Fig. 4. Abhängigkeit der Ausbeute von der Lichtintensität. $\lambda = 4260$ Å; $\nu = 23500$ cm⁻¹; $t = 17°$ C; mittlere Br_2-Konzentration 1 · 10^{18} Mol/cm³.

Abhängigkeit von der Temperatur. Wie bereits erwähnt, hängt die Quantenausbeute sehr stark von der Temperatur ab. Wie man aus Fig. 5 berechnet, beträgt der Temperaturkoeffizient der Quantenausbeute etwa 1·6, ein für eine photochemische Reaktion ungewöhnlich hoher Wert.

Abhängigkeit von der Bromkonzentration. Die Ausbeute wächst mit zunehmender Bromkonzentration. Ein Beispiel bringt Fig. 6. Die Abszissen bedeuten die *mittleren* Br_2-Konzentrationen während des Versuchs. Da innerhalb der Versuchsdauer bis zu ³/₄ der ursprünglichen Br-Menge verbraucht wurden, wäre es zur genaueren Erforschung

der Konzentrationsabhängigkeit notwendig, Versuche anzustellen, bei denen jeweils nur ein kleiner Bruchteil des Br_2 verbraucht wäre. Dieses ist auch aus dem Grunde erforderlich, weil die Reaktionsprodukte (das *HBr*?) die Reaktion hemmen. Alte Bromlösungen geben immer kleinere Ausbeuten, als frisch hergestellte.

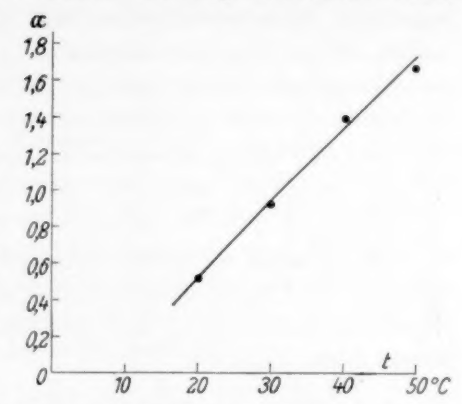


Fig. 5. Abhängigkeit der Ausbeute von der Temperatur. $\lambda = 5260$ Å; $\nu = 19000\ \mathrm{cm}^{-1}$; mittlere Br_2-Konzentration 1·3·10^18 Mol/cm³.

Vergleich mit den Messungen von MEIDINGER[1]). Über die Photobromierung des Benzols liegt eine ausführliche und sehr sorgfältige Untersuchung von MEIDINGER vor. Qualitativ besteht allgemein eine gute Übereinstimmung zwischen den Messungen von MEIDINGER und den oben mitgeteilten Ergebnissen: 1. Wellenlänge. MEIDINGER findet bei 5500 Å eine um 15% kleinere Ausbeute, als bei 4360 Å, was mit der Fig. 3 in guter Übereinstimmung steht. 2. Lichtintensität. Nach MEIDINGER nimmt die Quantenausbeute mit abnehmender Intensität zuerst langsam, dann immer schneller zu. Das Gebiet der starken Zunahme liegt aber unterhalb des von uns untersuchten und in Fig. 4 dargestellten Intensitätsbereichs. 3. Temperatur. Auch MEIDINGER findet in reinem Benzol einen Temperaturkoeffizienten von etwa 1·6. 4. Bromkonzentration. Auch nach MEIDINGER nimmt die Ausbeute mit wachsender Bromkonzentration zu, allerdings nur bis zu einer mittleren Br_2-Konzentration von etwa $1{\cdot}5 \cdot 10^{18}$ Mol/cm³, während nach Fig. 6 die Zunahme sich auch bei höheren Konzentrationen noch fortsetzen sollte.

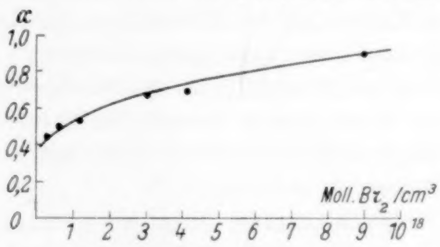


Fig. 6. Abhängigkeit der Ausbeute von der Br_2-Konzentration.
$\lambda = 4260$ Å; $\nu = 23500\ \mathrm{cm}^{-1}$; $t = 18°$ C.

[1]) W. MEIDINGER, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 29. 1929.

Dieser qualitativen Übereinstimmung steht eine grosse Diskrepanz in den quantitativen Ergebnissen; alle von Meidinger angegebenen Quantenausbeuten sind ungefähr um eine Zehnerpotenz höher, als die oben gefundenen.

Als Beispiel seien folgende Zahlen angeführt:

t° C	α nach R.	α nach M.
20	0·52	5·5
50	1·7	17

Die Ursache für diesen Unterschied konnte ich nicht ausfindig machen. Die Ungenauigkeitsquellen, die in der apparativen Anordnung begründet sind, könnten eine so starke Abweichung der Ergebnisse in keiner Weise erklären.

Über den Mechanismus der Benzolbromierung.

Meidinger gibt eine ausführliche Diskussion des Reaktionsmechanismus; er stellt ein System von Reaktionsgleichungen auf und berechnet die Geschwindigkeitskonstanten so, dass sie seine Messergebnisse gut wiedergeben. Auf eine solche quantitative Diskussion der Reaktionsgeschwindigkeit möchte ich hier verzichten, da die oben mitgeteilten Messergebnisse dafür nicht zahlreich genug sind und die Mitbenutzung der Meidingerschen Werte wegen der Diskrepanz der Absolutwerte unmöglich erscheint. Dagegen sollen hier einige allgemeine Bemerkungen qualitativer Art über den Reaktionsmechanismus Platz finden. Ausser den bis jetzt besprochenen sollen dabei noch einige weitere qualitative Ergebnisse der Meidingerschen Arbeit mitverwendet werden.

Thermische Reaktion. Nach Literaturdaten[1]) gibt Benzol mit Br_2 bei Zimmertemperatur sehr langsam C_6H_5Br und HBr (Substitution); beim Kochen entsteht dagegen hauptsächlich $C_6H_6Br_6$ (Addition). Da eine primäre Dissoziation des Br_2 in Atome bei diesen Temperaturen noch viel zu selten vorkommt, um die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit zu erklären, muss man zwei verschiedene Primärreaktionen zwischen den Br_2-Molekülen und C_6H_6-Molekülen annehmen, wahrscheinlich sind es die beiden folgenden:

$$C_6H_6 + Br_2 = C_6H_5Br + HBr, \qquad (4)$$

$$C_6H_6 + Br_2 = C_6H_6Br_2 \qquad (5)$$

[1]) Vgl. z. B. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. V., S. 25.

mit nachfolgender Addition von noch 2 Br_2-Molekülen. Natürlich ist auch die gleichzeitige Addition von 2 oder 3 Brommolekülen im Dreier- oder Viererstoss möglich; doch widerspricht dieser Annahme die geringe Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Bromkonzentration[1]). Die Reaktion (4) ist exotherm (Wärmetönung etwa +7 kcal); die Reaktion (5) sicher endotherm, wenn sie mit einer Aufhebung aller Doppelbindungen im Benzolring verknüpft ist (vielleicht liegt aber nur ein Übergang in eine chinoide Form vor, der energetisch leichter geschehen kann, als ein direkter Übergang vom Benzolring zum Hexamethylenring). Die Tatsache, dass sich die relative Geschwindigkeit der beiden Reaktionen bei Temperaturerhöhung umkehrt, lässt sich durch die Annahme deuten, dass in dem allgemeinen Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{d[Br_2]}{dt} = A\, e^{-\frac{E}{RT}} \tag{6}$$

die Reaktion (4) durch eine geringere Aktivierungsenergie E, die Reaktion (5) dagegen durch einen grösseren temperaturunabhängigen Wahrscheinlichkeitsfaktor („sterischen Faktor") A ausgezeichnet ist; bei tiefer Temperatur spielt eine hohe Aktivierungswärme, bei höherer Temperatur ein kleiner Wahrscheinlichkeitskoeffizient die wichtigste verzögernde Rolle. Es erscheint aus geometrischen Gründen nicht unplausibel, dass eine Additionsreaktion vom Typus (5) sterisch in keiner Weise behindert ist, dass sie aber eine bedeutende Aktivierung zur Vernichtung des aromatischen Charakters des Benzolrings erfordert. Bei der Substitutionsreaktion (1) bleibt der aromatische Charakter unangetastet, die Aktivierungsenergie kann daher kleiner sein.

Photochemische Reaktion. Die Wirkung des Lichtes bei einer chemischen Reaktion kann entweder darin bestehen, dass die Lichtabsorption die Aktivierungsenergie für denselben Prozess, der sich auch bei der Dunkelreaktion abspielt, liefert, oder darin, dass sie einen neuen Reaktionsweg eröffnet. Im Gas kann man unter Umständen unterscheiden, welche von den beiden Wirkungen vorliegt:

[1]) Versuche, die wir in dieser Richtung unternahmen, zeigten, dass der Br_2-Verbrauch beim Kochen von Br_2 mit C_6H_6 auf einem Wasserbad jedenfalls nicht stärker als proportional mit der Br_2-Konzentration ansteigt; die Reaktion verläuft also so, als ob sie ersten oder noch tieferen Grades in bezug auf Br_2 wäre. Nach einer gewissen Zeit hört die Reaktion praktisch überhaupt auf; entweder stellt sich also ein Gleichgewicht: $C_6H_6 + 3\,Br_2 \rightleftarrows C_6H_6Br_6$ ein, was bei der sicherlich sehr geringen Reaktionswärme nicht unmöglich erscheint; oder die Geschwindigkeit der Bromierung wird durch die Reaktionsprodukte sehr stark herabgesetzt.

Wenn das absorbierte Licht dem „Diskontinuum“ vor der „Bandenkonvergenzstelle“ angehört, so führt die Absorption zur Entstehung eines angeregten Moleküls, das ebenso aktiv sein kann, wie ein durch Wärme aktiviertes. Wenn man dagegen hinter der Konvergenzgrenze einstrahlt, zerfällt das Molekül in Atome (oder Radikale), und die Reaktion nimmt einen neuen, bei der thermischen Aktivierung (ausser bei sehr hohen Temperaturen) nicht möglichen Weg. (Man denke z. B. an den verschiedenen Mechanismus der thermischen und der photochemischen Bromwasserstoffbildung nach Bodenstein und Mitarbeitern.) Allerdings muss man auch in Gasen die — wenn auch seltene — Möglichkeit berücksichtigen, dass sich das absorbierende Molekül gerade im Stosszustand mit einem anderen befindet und die aufgenommene Energie, statt sie zur Dissoziation zu verwenden, sofort im Stoss zweiter Art an den Stosspartner überträgt[1]).

Bei der Lichtabsorption durch gelöste Stoffe befindet sich jedes absorbierende Molekül im Stosszustand. Wenn man also ein gelöstes Molekül mit einem Licht bestrahlt, dessen Quant zur Dissoziation ausreicht, kann man trotzdem nicht mit einer Dissoziation als unvermeidlicher Folge der Absorption rechnen. Vielmehr muss man das Molekül sofort nach der Absorption als ein hoch angeregtes, im Stosszustand befindliches Molekül ansehen.

Für ein solches Molekül muss eine endliche Wahrscheinlichkeit: a) für die Energiedissipation, d. h. für eine Rückkehr in den Normalzustand im Stoss zweiter Art; b) für eine chemische Reaktion mit den umgebenden Molekülen, bei der die Lichtenergie als Aktivierungsenergie ausgenutzt werden kann, und c) für eine Dissoziation in Atome oder Radikale bestehen. Die relative Wahrscheinlichkeit dieser drei Vorgänge wird voraussichtlich von dem Energieüberschuss abhängen, den das Molekül bei der Absorption über die Dissoziationsarbeit hinaus aufgenommen hat[2]).

Dieser allgemeine Standpunkt muss berücksichtigt werden, wenn man die Kinetik photochemischer Prozesse in Lösungen behandelt. In Anwendung auf die betrachtete Reaktion zwischen Brom und Benzol ergeben sich folgende Standpunkte:

---

[1]) J. Franck und E. Rabinowitsch, Z. Elektrochem. **36**, 794. 1930. [2]) Wenn man z. B. gelöstes Chlor photochemisch reagieren lässt, so ist, da das Absorptionsgebiet weit hinter der Konvergenzgrenze liegt, mit einer höheren Dissoziationswahrscheinlichkeit zu rechnen; so könnte man die Quantenausbeute Eins deuten, die man z. B. bei der Reaktion $2\,CCl_3Br + Cl_2 = 2\,CCl_4 + Br_2$ nach Noddack findet.

a) Additionsreaktion. Im ersten Augenblick nach der Absorption hat man ein hochangeregtes (meist unstabiles) Brommolekül in Berührung mit einem (oder mehreren) Benzolmolekülen. Dies gilt auch für die von MEIDINGER untersuchten Fälle, in denen Benzol sehr stark (bis 1 : 100) mit Tetrachlorkohlenstoff verdünnt wurde. Die Beobachtung zeigt nämlich, dass eine Zugabe von wenig C_6H_6 zu einer Lösung von Br_2 in CCl_4 genügt, um das Absorptionsspektrum des Broms in einer Weise zu verändern, die für die Lösungen von Brom im reinen Benzol charakteristisch ist (das Durchlässigkeitsgebiet zwischen 3600 und 2500 Å, das für Bromdampf und für die Lösung in CCl_4 charakteristisch ist, verschwindet dabei vollkommen). Die Solvatationsenergie, d. h. die Energie der adsorptiven Bindung von Br_2- an die C_6H_6-Moleküle, ist also so hoch, dass auch bei einer Verdünnung 1 : 50 ein grosser Teil des Broms noch an Benzolmolekülen hängt.

Wenn das absorbierende Brommolekül sich im Kontakt mit einem Benzolmolekül befindet, so ist zu erwarten, dass die absorbierte Lichtenergie als Aktivierungsenergie für eine chemische Umsetzung ausgenutzt werden kann. Nach dem für die thermische Reaktion Gesagten ist zu erwarten, dass sich dabei vorwiegend die Additionsreaktion (5) abspielen wird. Tatsächlich zeigt die Erfahrung, dass als eines der Hauptprodukte der photochemischen Bromierung $C_6H_6Br_6$ entsteht.

MEIDINGER schreibt statt (5):

$$Br + Br + C_6H_6 = C_6H_6Br_2 \qquad (7)$$

und setzt die Geschwindigkeit dieser Reaktion proportional dem Quadrat der Konzentration an freien Bromatomen. Dieses ist nach dem oben Gesagten nicht berechtigt; denn die Reaktion (5) kann sich unmittelbar im Anschluss an die Lichtabsorption abspielen und braucht nichts mit einer eventuellen Gleichgewichtskonzentration an Bromatomen zu tun zu haben. Wenn allerdings freie Bromatome tatsächlich entstehen, dann muss neben der primären Additionsreaktion (5) auch eine sekundäre nach (7) vorkommen, als eine Begleiterscheinung der Rekombination von Bromatomen. Wenn sich zwei Bromatome zufällig in der Lösung treffen, müssen wiederum endliche Wahrscheinlichkeiten a) für Rekombination unter Dissipation der Bindungsenergien, b) für chemische Reaktion und c) für eine Wiedertrennung bestehen.

Während die Quantenausbeute der primären Additionsreaktion (5) von der Lichtintensität, den Konzentrationsbedingungen und der

Temperatur weitgehend unabhängig sein muss, muss die Sekundärreaktion (7) von dem Schicksal der freien Bromatome in Lösung abhängen, das von allen diesen Bedingungen stark beeinflusst wird. Wenn man z. B. C_6H_6 stark mit CCl_4 verdünnt, so muss die Sekundärreaktion verschwinden, da die Rekombination der Bromatome nunmehr vorwiegend an CCl_4-Molekülen erfolgt.

b) Substitutionsreaktion. Während bei der durch Kochen beschleunigten Bromierung des Benzols praktisch nur Additionsprodukte entstehen, entstehen bei der photochemischen Reaktion (in etwa gleicher Grössenordnung) auch die Substitutionsprodukte C_6H_5Br und HBr. Dieses Ergebnis ist darauf zurückzuführen, dass durch die Lichtabsorption ein neuer Weg für die Substitution eröffnet wird. Wir wollen mit Meidinger annehmen, dass es sich um die Reaktion der freien Bromatome:

$$C_6H_6 + Br = C_6H_5 + HBr, \quad (8)$$

$$C_6H_5 + Br_2 = C_6H_5Br + Br \quad (9)$$

. . . . (Kette!)

handelt. Die Reaktion (8) ist mit etwa 7 kcal endotherm. Es liegt nahe, den hohen Temperaturkoeffizienten der Gesamtreaktion auf diesen Teilprozess zurückzuführen. Aus einem Temperaturkoeffizienten von 1·6 berechnet sich eine Aktivierungsenergie von etwa 7 kcal; da an der Reaktion (8) freie Atome teilnehmen, ist es durchaus plausibel, dass diese Reaktion keine höhere Aktivierungsenergie erfordert, als ihrer negativen Wärmetönung entspricht. Es ergibt sich somit die Folgerung, dass bei der photochemischen Umsetzung, im Gegensatz zu der thermischen, es die Substitutionsreaktion ist, die eine zusätzliche thermische Aktivierung erfordert. Mit dieser Vorstellung steht eine von Meidinger beschriebene und von ihm nicht gedeutete Erscheinung im Einklang, nämlich das Verschwinden des Temperaturkoeffizienten mit der Verdünnung durch CCl_4. Mit der Verdünnung nimmt die relative Ausbeute an C_5HBr und HBr, wie die Versuche zeigen, ab. Diese Abnahme ist auf Grund der entwickelten Vorstellung leicht verständlich: die Substitutionsreaktion ist ein Ergebnis der Konkurrenz zwischen den (durch die Aktivierungsenergie verzögerten) Vorgängen (8) und den Rekombinationsprozessen: $Br + Br = Br_2$; sie muss daher gegenüber einer Verdünnung viel empfindlicher sein, als die Reaktion (5). Das gleichzeitige Verschwinden des Temperaturkoeffizienten spricht deutlich dafür,

dass der temperaturabhängige Bestandteil der Gesamtreaktion die Substitution ist[1]).

Da die Substitutionsreaktion nach dieser Vorstellung durch die freien Bromatome bewirkt wird, so kann man auf sie mit mehr Recht als auf die Additionsreaktion die Massenwirkungsgesetze anwenden, um die Abhängigkeit der Ausbeute von der Temperatur, der Lichtintensität und den Konzentrationsverhältnissen zu berechnen, wie es in der Arbeit von MEIDINGER geschehen ist. Es sei bemerkt, dass man aus der Tatsache, dass die Gesamtausbeute nur etwa 1 Molekül HBr pro 3 absorbierte Quanten beträgt, nichts über die Länge der Ketten (8, 9) aussagen kann, da man nach dem früher Gesagten hier noch viel weniger, als in einem Gas etwas über die Anzahl der wirklich gestarteten Ketten weiss.

Die angedeutete Vorstellung vom Mechanismus der Bromierung steht im Einklang mit den bisher vorhandenen empirischen Ergebnissen. Sie lässt eine Reihe von weiteren Fragen entstehen, deren Beantwortung dem Experiment vorbehalten bleibt, so vor allem nach der Abhängigkeit der relativen Ausbeute an Substitutions- und Additionsprodukten von der Temperatur, der Verdünnung und der Wellenlänge.

---

[1]) K. W. JOUNG und D. W. G. STYLE (Trans. Farad. Soc. **27**, 413. 1931) erklärten die Abnahme des Temperaturkoeffizienten mit der Verdünnung durch die Annahme, dass nur freie, nichtsolvatisierte Brommoleküle photochemisch aktiv sind; ihre Anzahl kann entweder durch Temperaturerhöhung oder auch durch Verdünnung erhöht werden; in verdünnten Lösungen ist daher eine Temperaturerhöhung nicht mehr erforderlich. Nach dieser Annahme müsste die aus dem Temperaturkoeffizienten sich berechnende Aktivierungsenergie von etwa 7 kcal der Dissoziationsenergie der Benzol-Bromsolvate entsprechen. Bei einer so hohen Bindungsenergie ist aber eine merkliche Dissoziation bei der Verdünnung 1:100 noch nicht zu erwarten. (Man vgl. das oben über das Spektrum der Bromlösungen in Gemischen aus C_6H_6 und CCl_4 Gesagte.) JOUNG und STYLE rechnen allerdings sogar mit einer Bildungswärme von 9 kcal, und bekommen trotzdem eine merkliche Dissoziation des Solvats schon bei Verdünnungen von 1:10. Dieses Ergebnis kommt aber nur dadurch zustande, dass sie — ohne dies deutlich hervorzuheben — für den temperaturunabhängigen Faktor C in der Gleichung $K = C e^{\frac{Ce}{RT}}$, die das Gleichgewicht des Solvatzerfalls beschreibt, für C einen Wert von nur $3 \cdot 10^{-5}$ benutzen. Eine so kleine „a-priori-Wahrscheinlichkeit" des solvatisierten Zustands lässt sich aber kaum begründen. Schliesslich zeigt die Fig. 3, dass die photochemische Empfindlichkeit auch bei 3000 Å noch unverändert ist, also in einem Gebiet, wo unsolvatisiertes Brom überhaupt nicht absorbiert. Die Erklärung von JOUNG und STYLE kann also nicht aufrecht erhalten werden.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein lichtstarker Monochromator beschrieben.

2. Es werden Ergebnisse der Untersuchung der Photobromierung des Benzols mitgeteilt. Die Quantenausbeute beträgt bei Zimmertemperatur 0·3 bis 0·8, sie ist abhängig von der Br_2-Konzentration, von der Lichtintensität und besonders stark von der Temperatur. Von der Wellenlänge ist sie im Bereich 3000 bis 5500 Å unabhängig, bei längeren Wellen scheint die Ausbeute zu sinken. Mit den Messungen von Meidinger besteht qualitativ eine Übereinstimmung, quantitativ dagegen eine grosse Diskrepanz.

3. Der Bromierungsmechanismus im Dunkeln und im Licht wird diskutiert. Es wird insbesondere darauf hingewiesen, dass die Br_2-Moleküle auch bei sehr starker Verdünnung des Benzols mit CCl_4 noch an C_6H_6-Molekülen hängen und dass man bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf photochemische Reaktionen in solchen stark solvatisierten Systemen beachten muss, dass die durch Absorption entstandenen Atome sofort nach ihrer Entstehung sich bereits in Berührung mit einem reaktionsfähigen Molekül befinden. Es muss daher nach jeder Absorption eine endliche Wahrscheinlichkeit a) für sofortige Rekombination, b) für sofortige Reaktion und c) für Trennung in freie Atome bestehen. Es wird die Vermutung ausgesprochen, dass die Bildung des Additionsproduktes ($C_6H_6Br_6$) vorwiegend nach b), die des Substitutionsproduktes ($C_6H_5Br + HBr$) dagegen über die freien Atome nach c) erfolgt. Die Substitutionsreaktion $C_6H_6 + Br = C_6H_5 + HBr$, mit anschliessendem $C_6H_5 + Br_2 = C_6H_5Br + Br$ erfordert eine thermische Aktivierung und bedingt den hohen Temperaturkoeffizienten der photochemischen Reaktion; das Zurücktreten dieser Reaktion bei Verdünnung mit CCl_4 erklärt das gleichzeitige Verschwinden des Temperaturkoeffizienten.

Herrn Prof. Dr. J. Franck danke ich herzlichst für das ständige Interesse an dieser Untersuchung. Die Quarzoptik des Monochromators wurde aus Mitteln angeschafft, die Prof. Franck von der Gesellschaft der Wissenschaft in Göttingen zur Verfügung gestellt wurden. Der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft danke ich für die Gewährung eines Stipendiums.

Über das Überschreiten von Potentialschwellen bei chemischen Reaktionen.

Von

E. Wigner.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 7. 32.)

Es wird die Durchlässigkeit einer Potentialschwelle gegenüber einem Atomstrom mit MAXWELLscher Geschwindigkeitsverteilung berechnet für den Fall, dass es erlaubt ist, die Quantenkorrektion nur bis zu Gliedern mit der zweiten Potenz der PLANCKschen Konstante zu berücksichtigen. Das Resultat wird mit ECKARTS exakter Berechnung der Durchlässigkeit einer bestimmten Potentialschwelle verglichen und auf die Umwandlungsgeschwindigkeit von Parawasserstoff in normalen Wasserstoff angewandt.

1. Es wurde schon wiederholt auf die Möglichkeit hingewiesen, dass das unmechanische Überschreiten von Potentialschwellen bei chemischen Reaktionen eine Rolle spielt[1]). Die meisten chemischen Reaktionen bestehen ja darin, dass ein Atom eine Potentialschwelle überschreitet und so eine neue Konfiguration des Systems herbeiführt. Die Höhe der Schwelle äussert sich als Aktivierungswärme.

Es sind hierbei drei Fälle zu unterscheiden: Entweder ist die Schwelle so dick, dass die Atome sie praktisch gar nicht durchdringen können — dies wird gewöhnlich stillschweigend angenommen —, dann verläuft die Reaktion klassisch. Wenn die Schwelle sehr dünn und hoch, die Temperatur sehr niedrig ist, so tragen hauptsächlich die Atome mit geringen Geschwindigkeiten zur Reaktion bei. Es ist wahrscheinlich, dass für keine bis jetzt bekannte Reaktion dieser Fall vorliegt, sie würde sich durch nur geringe Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar machen. Bei genügend tiefer Temperatur muss zwar dieser Mechanismus immer der ausschlaggebende sein, aber diese Temperatur ist in den allermeisten Fällen so niedrig und die zugehörige Reaktionsgeschwindigkeit so klein, dass sie

[1]) F. HUND, Z. Physik **43**, 805. 1927. J. R. OPPENHEIMER, Physic. Rev. **31**, 66. 1928. BOURGIN, Pr. Nat. Acad. Washington **15**, 357. 1929. R. M. LANGER, Physic. Rev. **34**, 92. 1929. M. BORN und J. FRANCK, Nachr. Götting. Ges. **1930**, 77. S. ROGINSKI und L. ROSENKEWITSCH, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 47. 1930. **15**, 103. 1931 M. BORN und V. WEISSKOPF, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 206. 1931.

praktisch überhaupt keine Rolle spielt. Der dritte Fall, den wir zu unterscheiden haben, ist schliesslich der, dass die reagierenden Moleküle fast genug Energie haben, um die Schwelle mechanisch überschreiten zu können, dass aber ein endlicher Prozentsatz unter ihnen doch eine etwas niedrigere Energie hat und durch den obersten Teil des Berges unmechanisch hindurchgeht. Dieser Effekt wird nur eine Korrektion für die klassisch berechnete Reaktionsgeschwindigkeit bedeuten, wegen ihrer prinzipiellen Bedeutung soll sie aber im folgenden doch ausführlich behandelt werden.

Schon C. Eckart[1]) hat darauf hingewiesen, dass man in diesem Falle die bekannte Wentzel-Brillouinsche Methode zur Berechnung der Wahrscheinlichkeit der Schwellenüberschreitung nicht benutzen kann. Er stellte jedoch ein Potential auf, für das man die Schrödinger-Gleichung für jede Energie exakt lösen kann. Wir brauchen viel weniger, nämlich die Durchdringungswahrscheinlichkeit nur für Geschwindigkeiten, die nahezu gleich der Geschwindigkeit sind, bei der das Überschreiten der Schwelle mechanisch eben noch möglich ist. Dagegen wollen wir diese Wahrscheinlichkeit für eine beliebige Potentialschwelle berechnen. Am Schluss wollen wir unser Resultat auf die Eckartsche Potentialschwelle anwenden und die Resultate vergleichen.

2. Wir denken uns eine Potentialschwelle $V(x)$ und einen Strom von Atomen, der von links (negative x) im Temperaturgleichgewicht auf die Schwelle zuströmt und fragen nach der Zahl derjenigen Atome, die reflektiert und die durchgelassen werden. Da wir es mit einem System zu tun haben, das im wesentlichen der klassischen Mechanik gehorchen soll, und bei dem die Quanteneffekte eine nur geringere Rolle spielen sollen, können wir versuchen, mit der Wahrscheinlichkeitsfunktion $P(x, p)$ zu rechnen. Diese Wahrscheinlichkeitsfunktion entsteht aus der statistischen Matrix[2]) $U(x, x')$ des Systems durch die Transformation[3])

$$P(x,p) = \int_{-\infty}^{\infty} U(x+y, x-y)\, e^{\frac{2ipy}{h}}\, dy \tag{1}$$

und ihre Veränderung mit der Zeit ist durch

$$\frac{\partial P(x,p)}{\partial t} = -\frac{p}{m}\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial x}\frac{\partial P}{\partial p} - \left(\frac{h}{2}\right)^2 \frac{1}{3!}\frac{\partial^3 V}{\partial x^3}\frac{\partial^3 P}{\partial p^3} + \left(\frac{h}{2}\right)^4 \frac{1}{5!}\frac{\partial^5 V}{\partial x^5}\frac{\partial^5 P}{\partial p^5} \cdots \tag{2}$$

---

[1]) C. Eckart, Physic. Rev. **35**, 1303. 1930. [2]) L. Landau, Z. Physik **45**, 430. 1927. H. Weyl, Z. Physik **46**, 1. 1927. J. v. Neumann, Nachr. Götting. Ges. **246**, 245. 1927. [3]) E. Wigner, Physic. Rev. **40**, 749. 1932.

gegeben (h ist dabei die PLANCKsche Konstante dividiert durch 2π). Wir interessieren uns für eine Lösung dieser Gleichung, die stationär ist, für sehr grosse negative x und positive p gleich $e^{-\beta p^2/2m}$ wird, für sehr grosse positive x und negative p dagegen Null ist. Die erste Bedingung bedeutet, dass wir es mit einem stationären Zustand zu tun haben, die zweite, dass die auf die Schwelle zuströmenden Atome im Temperaturgleichgewicht sind und ihre Temperatur $T = \frac{1}{k\beta}$ ist, die dritte Bedingung besagt schliesslich, dass von rechts keine Atome auf die Schwelle zuströmen. Für den klassischen Fall sind die Strömungslinien der Atome im x, p-Raum (Phasenraum) in Fig. 1 eingezeichnet.

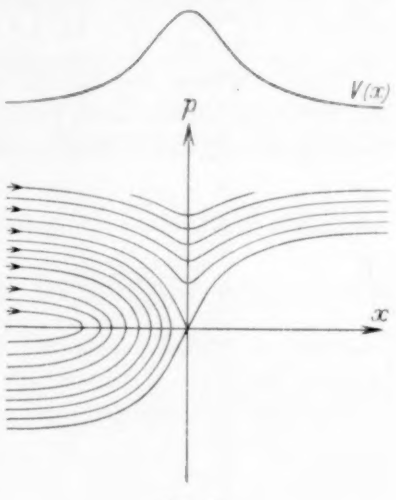


Fig. 1.

Eigentlich interessieren wir uns nicht für das ganze Strömungsbild, sondern nur für den Gesamtstrom $\int\limits_0^\infty p P(x, p)\, dp$ für sehr grosse x. Es liegt daher nahe, (2) von 0 bis ∞ zu integrieren (die linke Seite kann gleich Null gesetzt werden)

$$-\frac{1}{m}\frac{\partial}{\partial x}\int\limits_0^\infty p\, P(x, p)\, dp = \sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{h}{2i}\right)^{2n}\frac{1}{(2n+1)!}\frac{\partial^{2n+1} V(x)}{\partial x^{2n+1}}\frac{\partial^{2n} P(x, 0)}{\partial p^{2n}}. \tag{3}$$

Diese Formel erlaubt es uns, den Strom mit Hilfe der Werte der Wahrscheinlichkeitsfunktion an der Stelle $p = 0$ zu berechnen.

Da ein unmechanisches Überschreiten der Schwelle nur für Geschwindigkeiten in Frage kommt, die ganz in der Nähe der kritischen Geschwindigkeit $v = \sqrt{\frac{2V_0}{m}}$ liegen (V_0 ist die Höhe der Schwelle), wird die Wahrscheinlichkeitsfunktion, abgesehen von der Umgebung der Stellen $\frac{p^2}{2m} + V(x) = V_0$ genau so wie im vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht aussehen. Für $P(x, p)$ in der Mitte des schraffierten

Teils der Fig. 1 können wir daher die Werte für das thermodynamische Gleichgewicht einsetzen[1])

$$P(x,p) = e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} e^{-\beta V}\left(1 - \frac{h^2\beta^2}{8m}\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{h^2\beta^3}{24m}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2 + \frac{h^2\beta^3}{24m^2}p^2\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \cdots\right). \quad (4)$$

Ebenso können wir für den inneren Teil des Gebietes, in dem in Fig. 1 $P(x, p) = 0$ ist, auch jetzt $P(x, p) = 0$ annehmen. Nur für das Trennungsgebiet des schraffierten Teiles vom unschraffierten müssen wir eine etwas genauere Überlegung anstellen, die Bahnen werden dort etwa so verlaufen, wie es in Fig. 2 angedeutet ist. Dies wird durch die höheren Glieder von (2) bewirkt, die den in der klassischen Wahrscheinlichkeitsfunktion vorhandenen Sprung auszuglätten bestrebt sind.

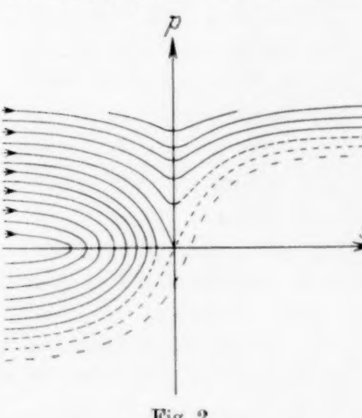


Fig. 2.

Wir wollen zunächst annehmen, dass die Verteilung für das thermodynamische Gleichgewicht (4) innerhalb des ganzen schraffierten Teiles von Fig. 1 gilt, also insbesondere für $p = 0$ bis $x = 0$, und dass die Wahrscheinlichkeitsfunktion ausserhalb des schraffierten Bereichs wirklich Null ist. Berechnen wir den Strom unter dieser Voraussetzung mit Hilfe von (3), so haben wir nur noch in der Umgebung von $x = 0$, $p = 0$ die Gleichung (2) streng zu lösen und in dem Teil von (3), in dem wir die falschen Werte für $P(x, p)$ benutzt haben, diese durch die richtigen Werte zu ersetzen.

3. Setzen wir (4) für $x < 0$ in (3) ein, setzen wir dagegen für $x > 0$ das $P(x, 0) = 0$, so erhalten wir bei Vernachlässigung von Gliedern mit höherer als der zweiten Potenz von h für $x \leqq 0$

$$\int_0^\infty \frac{p}{m} P(x,p)\,dp = e^{-\beta V(x)}\left(\frac{1}{\beta} - \frac{h^2\beta}{24\,m}\frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2} + \frac{h^2\beta^2}{24\,m}\left(\frac{\partial V(x)}{\partial x}\right)^2\right) \quad (5)$$

[1]) Die Normierung ist dabei so, dass an den Stellen vollen thermodynamischen Gleichgewichts $\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}$ Atome pro Zentimeter sind, oder, was dasselbe bedeutet, bei $x = -\infty$ sind $\sqrt{\frac{\pi m}{2\beta}}$ nach rechts laufende Atome.

und für $x \geqq 0$

$$\int_0^\infty \frac{p}{m} P(x,p)\,dp = \int_0^\infty \frac{p}{m} P(0,p)\,dp = e^{-\beta V_0}\left(\frac{1}{\beta} - \frac{h^2\beta}{24\,m} V_2\right), \tag{5a}$$

wo $V_2 = \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x^2}$ wie im folgenden allgemein $V_i = \frac{\partial^i V(0)}{\partial x^i}$ sein soll. Bereits (5a) gibt einen guten Näherungswert für die Durchlässigkeit der Potentialschwelle gegenüber einem Atomstrom von der Temperatur $\frac{1}{k\beta}$.

Schreiben wir nämlich (2) für $x \sim 0$ und eine symmetrische Schwelle auf

$$-\frac{p}{m}\frac{\partial P}{\partial x} + \sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{h}{2i}\right)^{2n}\frac{1}{(2n+1)!}V_{2n+2}\,x\,\frac{\partial^{2n+1}P}{\partial p^{2n+1}} = 0 \tag{6}$$

und behalten wir für den Augenblick nur zwei Glieder der Summe. Dann können wir durch eine Substitution $x = ay$, $p = a'q$ alle numerischen Koeffizienten gleich machen, so dass (6) in

$$-q\frac{\partial P}{\partial y} - y\frac{\partial P}{\partial q} - y\frac{\partial^3 P}{\partial q^3} = 0 \tag{6a}$$

übergeht. Dabei ist $a = \sqrt{\frac{h^2 V_4}{24\,m\,V_2^2}}$, und dies wird daher auch die ungefähre Grösse des Übergangsgebietes der Fig. 2 sein, in dem P von $e^{-\beta V_0}$ auf Null herabfällt. In einem Gebiet dieser Grössenordnung haben wir daher in (3) ein falsches P verwendet. Der für den Strom hierdurch verursachte Fehler ist von der Grössenordnung $e^{-\beta V_0}\frac{h^2 V_4}{24\,V_2\,m}$. Obwohl nun dies auch mit der zweiten Potenz von h geht, ist es doch viel kleiner als das andere Korrektionsglied, das in (5a) steht, das Verhältnis der beiden ist von der Grössenordnung $\frac{V_4}{\beta V_2^2} \sim \frac{1}{V_0\beta}$. Das ist aber für alle praktisch in Frage kommenden Temperaturen sehr klein.

4. Im folgenden sei das zuletzt besprochene Korrektionsglied eingehender betrachtet, d. h. sein genauer Koeffizient berechnet[1]). Wir beschränken uns dabei auf eine symmetrische Potentialschwelle. Es muss das Übergangsgebiet in $P(x, p)$ in der Umgebung der Stelle $x = 0$, $p = 0$ genauer untersucht werden.

Die Überlegung am Schlusse des vorigen Abschnitts gibt uns die Grössenordnung von $\frac{\partial}{\partial p}$ in diesem Bereich, sie ist $\frac{1}{a'} = \sqrt{-\frac{24\,V_2}{h_2\,V_4}}$. Daher

[1]) Da das Glied, dessen Koeffizient in diesem Punkt berechnet werden soll, in den praktisch wichtigen Fällen sehr klein ist, ist die Kenntnis von 4 für das spätere nicht nötig.

ist in dem fraglichen Gebiet jedes Glied von (2) von gleicher Grössenordnung, und wir dürfen die Reihe (6) nicht abbrechen, wie wir das in der provisorischen Betrachtung in (6a) getan haben. Wir müssen eine Lösung von (6) finden, die ausserhalb des Übergangsgebietes (eines Gebietes von der Grösse $\alpha = \sqrt{\frac{h^2 V_4}{24\, m\, V_2^2}}$ in der x-Richtung und der Grösse $\alpha' = \sqrt{-\frac{h^2 V_4}{24\, V_2}}$ in der p-Richtung) sich so verhält, dass es mit wachsendem Abstand vom Nullpunkt zu $e^{-\beta V_0}$ (eigentlich zu $e^{-\beta V_0}(1 + h^2 \ldots)$, aber die Glieder mit h^2 können wir in diesem Korrektionsglied vernachlässigen) geht, wenn wir uns auf einer Geraden vom Nullpunkt wegbewegen, deren Richtung in das schraffierte Gebiet der Fig. 1 weist, die also einen Winkel zwischen φ und $\varphi + \pi$ mit der x-Achse einschliesst, wo $\operatorname{tg} \varphi = \sqrt{-m V_2}$ ist. Entfernt man sich dagegen auf einer Geraden vom Nullpunkt, die einen Winkel zwischen $\varphi - \pi$ und φ mit der x-Achse einschliesst, so soll die Lösung zu Null gehen.

An Stelle dieser Lösung können wir auch eine Lösung betrachten, die im ersten Winkelbereich zu $\frac{1}{2} e^{-\beta V_0}$, im zweiten zu $\frac{1}{2} e^{-\beta V_0}$ geht. Wenn wir zu dieser Lösung noch die triviale Lösung $e^{-\beta V_0}$ von (6) addieren, erhalten wir die Lösung, die die vorerwähnten Grenzbedingungen befriedigt.

Nun ist (6) linear sowohl in x, wie auch in p. Durch eine Laplace-Transformation in beiden Argumenten

$$P(x, p) = \iint_{-\infty}^{\infty} Q(y, q)\, e^{-i(xy - pq)}\, dy\, dq \tag{7}$$

können wir sie daher zu einer partiellen Differentialgleichung ersten Grades machen (die in sehr naher Beziehung zur gewöhnlichen Schrödinger-Gleichung steht)

$$\left.\begin{aligned} \frac{y}{m}\frac{\partial Q}{\partial q} - \frac{2}{h}\sum_{n=0}^{\infty} \frac{V_{2n+2}}{(2n+1)!}\left(\frac{hq}{2}\right)^{2n+1}\frac{\partial Q}{\partial y} &= 0 \\ \frac{y}{m}\frac{\partial Q}{\partial q} - \frac{2}{h}\, V'\left(\frac{hq}{2}\right)\frac{\partial Q}{\partial y} &= 0. \end{aligned}\right| \tag{8}$$

Die Reihe der ersten Zeile ist ja die Taylor-Reihe für die Ableitung von V an der Stelle $\frac{hq}{2}$. Die allgemeine Lösung dieser Gleichung lautet

$$Q(y, q) = f(y^2 - W(q)), \tag{9}$$

wo f eine beliebige Funktion ist und zur Abkürzung

$$W(q) = \frac{8\, m}{h^2}\left(V_0 - V\left(\frac{hq}{2}\right)\right) \tag{9a}$$

gesetzt ist.

Um die Grenzbedingungen zu befriedigen verfahren wir folgendermassen[1]): Zunächst bleibt (6) invariant, wenn man darin x durch $-x$ und p durch $-p$ ersetzt. Mit (7) ist daher auch $\iint Q(y,q) e^{i(xy-pq)} dy\, dq$ oder auch

$$P(x,p) = \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty Q(y,q) \sin(xy - pq)\, dy\, dq \tag{7a}$$

eine Lösung; (7a) hat gleichzeitig die erwünschte Eigenschaft an der Stelle $-x$, $-p$ entgegengesetzt gleich wie an der Stelle x, p zu sein. Nunmehr setzen wir versuchsweise

$$Q(y,q) = C \cdot \delta(y^2 - W(q)) \tag{10}$$

mit der DIRACschen δ-Funktion. Es ergibt sich nach einer einfachen Umformung, indem man für $y^2 = z$ einsetzt und die Integration über z ausführt

$$P(x,p) = \frac{\sqrt{W_2}\, e^{-\beta V_0}}{\pi \sqrt{2}} \int_0^\infty \frac{\sin\left(pq - x\sqrt{W(q)}\right)}{\sqrt{W(q)}}\, dq. \tag{11}$$

Für die Konstante C wurde dabei ein bestimmter Wert genommen, um die Grenzbedingung zu erfüllen. Es bedeutet wiederum

$$W_i = \frac{\partial^i W(0)}{\partial q^i}.$$

Man überzeugt sich leicht, dass (11) die Differentialgleichung (6) befriedigt, das folgt auch aus seiner Herleitung. Da indessen (11) nicht absolut konvergiert, ersetzen wir es durch

$$P(x,p) = \frac{\sqrt{W_2}\, e^{-\beta V_0}}{\pi \sqrt{2}} \int_0^\infty \frac{\sin\left(pq - x\sqrt{W(q)}\right)}{\sqrt{W(q)}}\, e^{-\alpha q}\, dq \tag{11a}$$

und lassen nachträglich α gegen Null gehen. Im folgenden wollen wir mit (11a) rechnen. Um noch die Randbedingungen zu verifizieren, nehmen wir an, dass x sehr gross ist. Dann wird das Integrationsgebiet mit endlich grossem q nichts zum Integral beitragen, weil der Integrand in diesem Gebiet sinusförmige sehr rasche Schwankungen ausführt. Nur das Gebiet um $q = 0$ wird einen endlichen Beitrag liefern, weil der Nenner für $q = 0$ verschwindet. In diesem Gebiet können wir $W(q)$ durch $\frac{1}{2} W_2 q^2$ ersetzen und dann bis ∞ integrieren, da das Integral doch gut konvergent ist. Nach bekannten Formeln wird dann für $x = \infty$, $p = \infty$

[1]) Für seine freundliche Hilfe bei der Bestimmung der richtigen Lösung von (6) sei Herrn J. v. NEUMANN auch an dieser Stelle bestens gedankt.

$$P(x, dx) = \frac{\sqrt{W_2}e^{-\beta V_0}}{\pi\sqrt{2}} \int_0^\infty \frac{\sin\left((p - x\sqrt{W_2/2})q\right)}{q\sqrt{W_2/2}} dq$$

$$= \begin{cases} \frac{1}{2} e^{-\beta V_0} & \text{für } \frac{p}{x} > \sqrt{W_2/2} = \sqrt{-m V_2} \\ -\frac{1}{2} e^{-\beta V_0} & \text{für } \frac{p}{x} < \sqrt{W_2/2} = \sqrt{-m V_2} \end{cases}$$

wie wir es gewünscht haben. Die gesamte Wahrscheinlichkeitsfunktion in der Nähe von $x = 0$, $p = 0$ erhalten wir, indem wir zu (11a) noch $\frac{1}{2} e^{-\beta V_0}$ addieren.

Nun müssen wir mit Hilfe der eben gewonnenen Wahrscheinlichkeitsfunktion die Zunahme des Stromes in der Nähe des Nullpunktes nach (3) berechnen und daraus die bisher fälschlicherweise angenommene Zunahme ($V_2 x e^{-\beta V_0}$ bis $x = 0$, von dort ab Null; wir sind ja immer in der Nähe des Nullpunktes, und Korrektionsglieder können wir in diesem Korrektionsglied vernachlässigen) abziehen. Zunächst haben wir für (3)

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{h}{2i}\right)^{2n} \frac{1}{(2n+1)!} \frac{\partial^{2n+1} V(x)}{\partial x^{2n+1}} \frac{\partial^{2n} P(x, 0)}{\partial p^{2n}}$$

zu berechnen. Es ergibt sich dafür für kleine x, wenn wir für $P(x, p)$ (11a) benutzen

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\sqrt{W_2}}{\pi\sqrt{2}} e^{-\beta V_0} \sum_n \left(\frac{h}{2i}\right)^{2n} \frac{V_{2n+2}\, x}{(2n+1)!} \int_0^\infty \frac{\sin\left(-x\sqrt{W(q)}\right)}{\sqrt{W(q)}} (iq)^{2n} e^{-\alpha q} dq \\ &= -\frac{\sqrt{2W_2}}{\pi h} e^{-\beta V_0} x \int_0^\infty V'\left(\frac{hq}{2}\right) \frac{\sin x\sqrt{W(q)}}{q\sqrt{W(q)}} e^{-\alpha q} dq. \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Hierzu wäre noch wegen des zu (11a) hinzukommenden Gliedes $\frac{1}{2} e^{-\beta V_0}$ die Grösse $\frac{1}{2} V_2 x e^{-\beta V_0}$ zu addieren und dann, um die bisher fälschlicherweise angenommene Zunahme wieder abzuziehen, bis $x = 0$ der Betrag $V_2 x e^{-\beta V_0}$ zu subtrahieren. Im ganzen bleibt zu (12)

$$\frac{1}{2} \operatorname{sign} x \cdot x V_2 e^{-\beta V_0}$$

zu addieren, wo $\operatorname{sign} x = +1$ für $x > 0$ und $= -1$ für $x < 0$ ist. Wir können für dieses Glied auch

$$e^{-\beta V_0} \frac{x V_2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\sin xq\sqrt{W_2/2}}{q} dq \quad (12a)$$

schreiben. Zum Schluss wäre die Summe von (12) und (12a) in der Umgebung von $x = 0$ über x zu integrieren, um das restliche Korrektionsglied für (5a) zu erhalten. Die Integration über x kann man aber auch von $-\infty$ bis ∞ erstrecken, da der Integrand nach beiden Seiten vom Nullpunkt sehr stark abfällt. Da der Integrand eine gerade Funktion von x ist, kann man dies auch durch das doppelte von 0 bis ∞ genommene Integral ersetzen. Um weiterhin die Integrationsreihenfolge umkehren und zuerst über x integrieren zu können, versehen wir den Integranden mit einem Faktor e^{-bx}, wobei wir später b zu Null machen werden. Nach Ausführung der Integration über x erhalten wir

$$\frac{\sqrt{2 W_2}}{\pi m} e^{-\beta V_0} \int_0^\infty \left(\frac{W'(q) b}{q (b^2 + W(q))^2} - \frac{W_2 b}{(b^2 + q^2 W_2/2)^2} \right) dq. \tag{13}$$

Dies muss noch nach q von Null bis ∞ integriert werden. Da b am Schlusse zu Null gehen soll, ist es klar, das nur das Gebiet um $q = 0$ etwas zum Integral beitragen wird — für endliche q und kleine b verschwindet der Integrand. Man überzeugt sich leicht, dass es genügt im ersten Glied $W(q)$ und $W'(q)$ bis zum zweiten Glied in eine Reihe zu entwickeln, das nächste Glied würde im Resultat schon mit einem Faktor b behaftet sein. Dadurch geht (13) in das Integral einer rationalen gebrochenen Funktion über, das man entweder elementar oder auf komplexem Wege auswerten kann. Man erhält so

$$\frac{W_4 e^{-\beta V_0}}{24 m W_2} = \frac{h^2 V_4 e^{-\beta V_0}}{96 m V_2} \tag{14}$$

als letztes Korrektionsglied für den Strom durch die Schwelle, so dass sich dieser nach (5a) zu

$$\int_0^\infty \frac{p}{m} P(\infty, p) dp = e^{-\beta V_0} \left(\frac{1}{\beta} - \frac{h^2 \beta}{24 m} V_2 - \frac{h^2}{96 m} \frac{V_4}{V_2} \right) \tag{14a}$$

ergibt.

Wir haben schon gesehen, dass (14) in den meisten Fällen, die praktisch von Interesse sind, sehr klein gegen das erste Korrektionsglied ist. Es ist aber sehr störend, zu sehen, dass es über alle Grenzen steigt, wenn V_2 zu Null geht. Es ist nicht leicht zu sehen, ob diesem Verhalten von (14) ein tatsächlicher Effekt zugrunde liegt, oder ob es nur im verwendeten Näherungsverfahren seine Begründung hat. Es ist ja klar, dass zwischen den verschiedenen Ableitungen von V Beziehungen bestehen müssen, wenn es die Form einer einfachen Schwelle haben soll. Andererseits ist aber auch unsere Rechnung wegen

Konvergenzschwierigkeiten mathematisch keineswegs streng, so z. B. divergiert (11) für $p = 0$.

5. In der klassischen statistischen Mechanik kann man die Wahrscheinlichkeit der Überschreitung einer Schwelle sehr einfach folgendermassen berechnen: Man betrachtet den Fall vollständigen thermodynamischen Gleichgewichts. Dann ist die Anzahl der Atome mit dem Impuls p auf der Schwelle $= e^{-\beta V_0} e^{-\beta p^2/m}$ und folglich die Gesamtzahl der Atome, die die Schwelle pro Zeiteinheit nach der einen Richtung hin passieren

$$\int_0^\infty \frac{p}{m} e^{-\beta V_0} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} dp = \frac{1}{\beta} e^{-\beta V_0}. \tag{15}$$

Nun kann man annehmen, dass dies auch die Zahl der Atome ist, die die Schwelle dann passieren, wenn diese von einem Strom von Atomen im Temperaturgleichgewicht nur von der einen Seite getroffen wird. Man sieht ja, dass im Falle einer einfachen Schwelle alle Atome, die die Schwelle nach rechts passieren, von der linken Seite stammen, und ihre Zahl wird gleich sein, unabhängig davon, ob von der rechten Seite Atome kommen oder nicht.

Diese Überlegung kann man in dieser Form in die Quantenmechanik nicht übertragen, weil man überhaupt nicht von der Wahrscheinlichkeit von Atomen reden darf, die an einer bestimmten Stelle sind und dabei eine vorgeschriebene Geschwindigkeit haben. Doch kann man immerhin versuchen, die der klassischen entsprechende Grösse mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsfunktion (4) zu berechnen. Man erhält so

$$\int_0^\infty \frac{p}{m} e^{-\beta V_0} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \left(1 - \frac{h^2 \beta^2}{8m} V_2 + \frac{h^2 \beta^3}{24 m^2} V_2 p^2\right) dp = e^{-\beta V_0} \left(\frac{1}{\beta} - \frac{h^2 \beta}{24 m} V_2\right) \tag{15a}$$

also tatsächlich das richtige erste und damit wichtigste Korrektionsglied von (14a).

Dies erlaubt es einem, zu erraten, was die Wahrscheinlichkeit der Schwellenüberschreitung im mehrdimensionalen Falle ist. An sich könnte man die Rechnung genau so wie im eindimensionalen Fall ausführen, nur erscheint sie noch etwas mühevoller. Es sei auch bemerkt, dass die in 3. verwendete vereinfachte Überlegung genau zu unserem Resultat (17) führt.

Im Falle mehrerer Dimensionen handelt es sich nicht so sehr um die Überschreitung einer Schwelle, als um die eines Grates, wie sie

aus der Theorie der einfachsten chemischen Reaktionen hinlänglich bekannt ist. Es spielen dabei zwei Effekte eine Rolle, die sich gegenseitig zu kompensieren versuchen: der bisher betrachtete Tunneleffekt, der die Wahrscheinlichkeit der Gratüberschreitung erhöht, und die Nullpunktsenergie, die eine grössere Energie für die Überschreitung eines engen Passes erheischt, als dem untersten Punkte des Passes entsprechen würde. Wir legen das Koordinatensystem so, dass das Potential in der Nähe des Passes die Gestalt

$$V(x_1 \cdots x_n) = V_0 + \frac{1}{2}(A_1 x_1^2 + A_2 x_2^2 + \cdots + A_n x_n^2) \tag{16}$$

habe. Dabei ist A_1 negativ, alle anderen Koeffizienten positiv. Die Wahrscheinlichkeitsfunktion lautet längs des Grates ($x_1 = 0$)

$$\left.\begin{aligned} P(x_1 \cdots x_n; p_1 \cdots p_n) = {} & e^{-\frac{\beta}{2m}(p_1^2 + \cdots + p_n^2)} e^{-\beta V_0} e^{-\frac{\beta}{2}(A_2 x_2^2 + \cdots + A_n x_n^2)} \\ & \cdot \left\{1 - \frac{h^2\beta^2}{8m}(A_1 + \cdots + A_n) + \frac{h^2\beta^3}{24m}(A_2^2 x_2^2 + \cdots + A_n^2 x_n^2) \right. \\ & \left. \quad + \frac{h^2\beta^3}{24m^2}(p_1^2 A_2 + \cdots + p_n^2 A_n)\right\} \end{aligned}\right\} \tag{16a}$$

und mit $\frac{p_1}{m}$ multipliziert und über $x_2, x_3, \ldots, x_n$ und alle Momente integriert, ergibt dies für den Strom über den Grat

$$\frac{4\, m^{1/2(n+1)} \pi^{n-1}}{(2\beta)^{n+1}} \frac{e^{-\beta V_0}}{\sqrt{A_2 A_3 \cdots A_n}} \left\{1 - \frac{h^2\beta^2}{24m}(A_1 + \cdots + A_n)\right\}. \tag{17}$$

Es muss jedoch bemerkt werden, dass hierbei Zusatzglieder, wie (14) konsequent weggelassen worden sind. Diese treten hier nämlich nicht nur aus demselben Grunde wie im eindimensionalen Fall auf, sondern eigentlich schon bei der Integration von (16a), wenn man für V auch höhere Glieder als in (16) angegeben mitbenutzt. Dies ist übrigens schon im klassischen Teil der Formel der Fall. Ausserdem muss bemerkt werden, dass die ganze Überlegung, die zu (15) führt, im mehrdimensionalen Fall auch in der klassischen Statistik nicht mehr ohne weiteres berechtigt ist, weil es nicht mehr immer wahr ist, dass die Atome, die den Grat von links überschreiten, von links stammen. Sie stammen, wenn das Potentialbild etwas kompliziert ist, zum Teil von rechts, gingen dann bereits nach links hinüber und passieren die Schwelle nun wieder nach rechts. Doch spielt dieser Effekt wohl in den meisten Fällen eine nur untergeordnete Rolle.

6. Es sei nunmehr (14a) auf die ECKARTsche Potentialschwelle angewandt und mit dem ECKARTschen Resultat verglichen. Der symmetrische Teil des ECKARTschen Potentials lautet

$$\frac{4 V_0}{(1+e^{x/b})(1+e^{-x/b})}, \tag{18}$$

und seine Durchlässigkeit für eine Welle mit der Energie E berechnet ECKART zu

$$1-\varrho = \frac{\operatorname{Cosh} \pi \sqrt{\frac{E}{C}} - 1}{\operatorname{Cosh} \pi \sqrt{\frac{V_0 - C}{C}} + \operatorname{Cosh} \pi \sqrt{\frac{E}{C}}}, \tag{19}$$

wo $C = \frac{h^2}{32 m b^2}$ ist. Die Durchlässigkeit einem Atomstrom in Temperaturverteilung gegenüber ist daher

$$\int_0^\infty (1-\varrho) e^{-\beta E} dE \approx e^{-\beta V_0}\left(\frac{1}{\beta} + \frac{h^2 \beta V_0}{48 m b^2} + \frac{h^2}{48 m b^2}\right). \tag{20}$$

Die rechte Seite ergibt sich durch Integration, ist aber nur bis auf Glieder mit h^2 richtig. Formel (14a) ergibt

$$e^{-\beta V_0}\left(\frac{1}{\beta} + \frac{h^2 \beta V_0}{48 m b^2} + \frac{h^2}{48 m b^2}\right) \tag{20a}$$

also ein mit (20) identisches Resultat. Der Vergleich unserer Formel in diesem Spezialfall mit der ECKARTschen mag wegen des bereits betonten Umstandes nicht überflüssig erscheinen, dass die Ableitung von (14a) mathematisch nicht streng ist.

7. Zum Schluss sei die Quantenkorrektion für die Umwandlungsgeschwindigkeit des Parawasserstoffs in normalen Wasserstoff berechnet. Da die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten[1]) und den ohne Quantenkorrektion berechneten[2]) bereits sehr gut ist, kann es sich nur darum handeln, nachzusehen, ob die Übereinstimmung durch die Quantenkorrektion nicht zerstört wird, wie dies zunächst vermutet werden könnte[2]).

In der Tat zeigt es sich, dass die Quantenkorrektion sehr beträchtliche Werte hat, und man kann gar nicht schematisch nach (17) rechnen, weil die Näherung mit der zweiten Potenz von h nicht ausreicht. Glücklicherweise können die Glieder in zwei Gruppen eingeteilt werden: solche, bei denen man mit (17) sehr wohl auskommt und solche, bei denen man noch ganz im Quantengebiet ist, so dass man die Existenz der höheren Schwingungen ganz vernachlässigen kann. Da die Rechnung etwas langwierig ist, sei sie hier nur skizzenhaft dargestellt.

[1]) A. FARKAS, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 419. 1930. H. GEIB und P. HARTECK, Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 849. 1931. [2]) H. PELZER und E. WIGNER, Z. physikal. Ch. (B) **15**, 445. 1932.

Die Rechnung wurde (loc. cit.) auch mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsfunktion ausgeführt, es wurde aber die klassische Wahrscheinlichkeitsfunktion verwandt. Dies erleichtert das Anbringen der Quantenkorrektionen, da die entsprechenden Ausdrücke immer nur mit einem Faktor $(1 + h^2 \ldots)$ multipliziert bzw. dividiert werden müssen.

Die erste Korrektion betrifft die Normierung der Wahrscheinlichkeitsfunktion. An Stelle des Integrals über die klassische Wahrscheinlichkeitsfunktion des H_2 sollte das über die korrigierte Wahrscheinlichkeitsfunktion treten, die sich von ersterem durch den Faktor

$$1 - \frac{h^2 \beta^2}{24} \omega^2 \tag{21}$$

unterscheidet, wo ω die 2πfache Frequenz des H_2-Moleküls ist. Nun zeigt ein Vergleich der Grössenordnungen der beiden Glieder in (21), dass in diesem Fall die Näherung mit h^2 zweifellos noch nicht hinreichend ist. In diesem Fall ist es aber leicht, für (21) die genaue Zustandssumme

$$\beta h \omega \frac{e^{-\beta h \omega/2}}{1 - e^{-\beta h \omega}} \tag{21a}$$

zu berechnen. Der Faktor $e^{-\beta\omega h/2}$ trägt nur zur Aktivierungswärme etwas bei, für den Rest kann man bei allen in Betracht kommenden Temperaturen $\frac{6500}{T}$ schreiben. In die Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit geht das Reziproke hiervon ein.

Die Korrektion für die eigentliche Gratüberschreitung können wir durch den Faktor [vgl. (17)]

$$\left(1 - \frac{h^2 \beta^2}{24\, m} A_1\right)\left(1 - \frac{h^2 \beta^2}{24\, m} A_2\right)\left(1 - \frac{h^2 \beta^2}{24\, m} A_3\right)\left(1 - \frac{h^2 \beta^2}{24\, m} A_4\right) \tag{22}$$

berücksichtigen. Dabei berechnen sich die A zu $-0{\cdot}44 \cdot 10^5$; $2{\cdot}1 \cdot 10^5$; $0{\cdot}89 \cdot 10^5$; $0{\cdot}89 \cdot 10^5$. Bei dem ersten Faktor können wir die Form (22) beibehalten, die anderen drei beziehen sich auf die Zustandswahrscheinlichkeit auf dem Grat (nicht auf die Überschreitung), bei ihnen ist die in (22) auftretende Näherung nicht zulässig, sie werden analog zu (21) durch

$$\frac{2700}{T} \frac{e^{-1350/T}}{1 - e^{-2700/T}} \frac{1100}{T} \frac{e^{-550/T}}{1 - e^{-1100/T}} \frac{1100}{T} \frac{e^{-550/T}}{1 - e^{-1100/T}} \tag{22a}$$

ersetzt. Der erste Faktor kann wiederum für alle in Betracht kommenden Temperaturen $\frac{2700}{T}$ geschrieben werden.

Die numerische Berechnung ergibt folgende Tabelle:

T	k_3	C_{alt}	C_{neu}
283	$8{\cdot}6 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$
373	$2{\cdot}7 \cdot 10^6$	$2{\cdot}5 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^6$
873	$1{\cdot}2 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^6$
1023	$1{\cdot}9 \cdot 10^9$	$1{\cdot}5 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$

In der ersten Spalte stehen die Temperaturen, in der zweiten die von GEIB und HARTECK bzw. von A. FARKAS beobachteten Geschwindigkeitskonstanten in Liter/Mol in der dritten Spalte die von PELZER und WIGNER aus diesen berechnete Grösse $C = k_3 T^{-\frac{3}{2}} e^{W_0/RT}$ (mit $W_0 = 6600$ cal) in der letzten schliesslich diese Zahlen dividiert noch mit der Quantenkorrektion, und mit $W_0 = 5600$ anstatt mit $W_0 = 6600$ cal berechnet[1]). Der theoretische Wert[2]) für die letzte Spalte wäre $1{\cdot}0 \cdot 10^6$. Wir sehen, dass durch die Quantenkorrektion die Übereinstimmung zwischen den aus den Versuchen berechneten C und seinem theoretischen Wert etwas verschlechtert wurde. Sie war aber, wie dies schon (loc. cit.) betont wurde, vor Anbringung der Quantenkorrektion sehr weitgehend zufällig, während das jetzt nicht mehr wesentlich der Fall sein dürfte.

Zum Schluss möchte ich es nicht versäumen, Herrn H. PELZER für seine liebenswürdige Hilfe zu danken, mit der er mich bei der Ausführung dieser Arbeit unterstützt hat.

[1]) Wegen der von (21a) und (22a) weggelassenen Faktoren berechnet sich hieraus die Höhe des Grates über dem tiefsten Punkt des Tales zu 9400 cal. [2]) Der theoretische Wert war von PELZER und WIGNER wegen eines Fehlers in ihrer Formel (22) zweifach zu hoch angegeben worden.

Bemerkung zu den Arbeiten von E. LEDERLE[1]) über die spektroskopische Bestimmung von Elektronenaffinitäten.

Von

Heinrich Kuhn.

(Eingegangen am 11. 6. 32.)

Es wird darauf hingewiesen, dass die erste der von E. LEDERLE benutzten Methoden zur Berechnung der Elektronenaffinität auf einer unrichtigen Annahme beruht. Die zweite Methode einer empirischen Extrapolation stellt eine berechtigte Abschätzung, nicht aber eine auf 1 bis 2 kcal genaue Bestimmung dar.

In den genannten Arbeiten wird versucht, aus den Wellenlängen der Absorptionsmaxima von Alkalihalogeniddämpfen und anderen Verbindungen Schlüsse auf die Elektronenaffinität der Halogene und der Radikale *OH* und *CN* zu ziehen. E. LEDERLE geht von der bekannten Tatsache aus, dass das Maximum einer kontinuierlichen Absorption nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip einer Trennung in Bestandteile mit kinetischer Energie: $h\nu_{max} = D + \varepsilon_{kin}$ entspricht, wobei der Betrag von ε_{kin} von dem Verlauf der Potentialkurve (Abstossungsast) des oberen Zustands abhängt, also im allgemeinen nicht bekannt ist. Die Absorptionsmaxima der Ionenmoleküle entsprechen also der Umladung der Ionen bei konstant gehaltenem Abstand. Tatsächlich zeigt der Vergleich der $h\nu_{max}$-Werte der Alkalihalogenide mit den thermochemischen D-Werten (in diesem Falle Dissoziationswärmen in normale Atome) einen Überschuss der ersteren von durchschnittlich $^1/_2$ Volt. Es wird nun darauf hingewiesen, dass dieser Überschuss viel kleiner wird, wenn man für D statt der thermochemischen (ziemlich genauen) Werte die von BORN und HEISENBERG aus Deformierbarkeit und Kristallgitterkonstanten berechneten Daten benutzt, indem man von den dort gefundenen Energien V der Trennung eines freien Moleküls in Ionen die Ionisierungsarbeit I der Kationen abzieht und die Elektronenaffinitäten E addiert.

Diese bei einigen Salzen annähernd vorhandene empirische Übereinstimmung soll nun dadurch erklärt werden, dass die BORN-HEISENBERGschen V-Werte, um $(E-J)$ vermehrt, die Umladung der Ionen bei konstant gehaltenem Abstand liefert, also gerade den $h\nu_{max}$-Betrag. Tatsächlich geben aber die BORN-HEISENBERGschen Rechnungen die

[1]) E. LEDERLE, Z. physikal. Ch. (B) **17**, 353, 362. 1932.

wirkliche potentielle Energie, d. h. die Energie, die bei der Entfernung der Ionen ins Unendliche aufzunehmen ist. Über die Energie zweier neutraler Atome in nahem Abstand (Molekülabstand) enthält diese Theorie überhaupt keine Aussage. Die angenäherte Übereinstimmung der berechneten D-Werte mit den $h\nu_{max}$-Werten (letztere sind noch um 0 bis 10 kcal zu gross) hat also keine physikalische Bedeutung. Man kann nur sagen, dass die Theorie die Energien um durchschnittlich $^1/_3$ Volt zu gross liefert, was bei dem Näherungscharakter der Rechnung nicht im geringsten verwunderlich ist. Dass dieser systematische Fehler bei einigen Salzen (nicht z. B. bei den Na-Salzen) von ähnlicher Grösse ist wie der Betrag der bei der optischen Dissoziation auftretenden kinetischen Energie, ist ein reiner Zufall. Die Berechnung von Elektronenaffinitäten daraus entbehrt jeder Grundlage. Daran ändert nichts die dabei gefundene, recht gute zahlenmässige Übereinstimmung. Wegen der häufigen Anwendung spektroskopischer Energiedaten in der Chemie scheint es dem Verfasser notwendig, auf die prinzipielle Unrichtigkeit der erwähnten Methode hinzuweisen.

Der in der zweiten Arbeit diskutierte lineare Verlauf der $h\nu_{max}$-Werte der Ionen in Lösung mit der Elektronenaffinität der Halogene geht, was Herrn LEDERLE offenbar entgangen ist, aus der Arbeit von FRANCK und SCHEIBE[1]) ohne weiteres hervor, wenn man berücksichtigt, dass die Hydratationswärmen der Ionen für die verschiedenen Halogene wenig verschieden sind und ebenso die übrigen, zahlenmässig sehr kleinen Energiegrössen in der Gleichung von FRANCK und SCHEIBE. Die Verallgemeinerung dieser Regelmässigkeit auf OH und CN ist sicher eine berechtigte Methode der Abschätzung der Elektronenaffinitäten, doch dürfte sie sicher nicht die dort angegebene Genauigkeit von ± 1 bzw. ± 2 kcal beanspruchen können. Dasselbe gilt für die Dissoziationswärme des $(CN)_2$. Jedenfalls ist es für alle Anwendungen notwendig, solche sehr grobe Schätzungen von den eigentlichen, spektroskopischen Berechnungen zu unterscheiden, die bisweilen eine Genauigkeit von einigen Promille erreichen.

---

[1]) J. FRANCK und G. SCHEIBE, Z. physikal. Ch. (A) **131**, 22. 1928.

Göttingen, II. Physikalisches Institut.
Juni 1932.

Über das Absorptionsspektrum und die Dissoziationskonstanten der arsenigen Säure.

(VII. Mitteilung über die Autoxydation[1]).)

Von

P. Goldfinger und H. D. Graf von Schweinitz.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 8. 32.)

Durch Aufnahme der Titrationskurve mit verschiedenen Indicatoren wird die erste Dissoziationskonstante der arsenigen Säure zu $4 \cdot 10^{-10}$ (mit den möglichen Fehlergrenzen $2 \cdot 10^{-10}$ und $8 \cdot 10^{-10}$) bestimmt. Durch spektroskopische Bestimmung der Ionenkonzentrationen bei verschiedenem Alkaligehalt wird die zweite Dissoziationskonstante der arsenigen Säure zu $3 \cdot 10^{-14}$ (mit den möglichen Fehlergrenzen $1 \cdot 10^{-14}$ und $6 \cdot 10^{-14}$) ermittelt. Aus den zwei Dissoziationskonstanten ergibt sich die Zuordnung der von Reinders und Vles untersuchten Autoxydation der arsenigen Säure zu dem Ion $HAsO_3''$.

Die langwellige Grenze der kontinuierlichen Absorption wird in 1 mol. Lösung für die einfach geladenen Ionen H_2AsO_3' bei 2680 Å, für die doppelt geladenen $HAsO_3''$ bei 2800 Å gefunden.

Reinders und Vles[2]) haben in neuerer Zeit die Autoxydation der arsenigen Säure untersucht, und sie haben gefunden, dass eine erhebliche Autoxydation erst bei p_H 13 bis 14 einsetzt. Die Autoxydation des Sulfits verläuft, wie bekannt, mit grosser Geschwindigkeit bei einem $p_H > 5$, also in dem Gebiet der SO_3''-Ionen. Die im folgenden geschilderten Versuche gestatten eine Zuordnung der Arsenitautoxydation zu dem doppelt geladenen Arsenition ($HAsO_3''$) durch Bestimmung der ersten Dissoziationskonstante der arsenigen Säure mit Hilfe von Indicatoren zu $4 \cdot 10^{-10}$ und der zweiten Dissoziationskonstante durch das Absorptionsspektrum zu $3 \cdot 10^{-14}$.

---

[1]) I: F. Haber, Naturw. **19**, 450. 1931. II: J. Franck und F. Haber, Ber. Berl. Akad. **1931**, 250. III: F. Haber und H. Sachsse, Z. physikal. Ch. Bodenstein-Festband 831. 1931. IV: H. W. Albu und P. Goldfinger, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 338. 1931. V: H. W. Albu und H. D. Graf von Schweinitz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 729. 1932. VI: F. Haber und O. H. Wansbrough-Jones, Z. physikal. Ch. (B) **18**, 103. 1932. [2]) Reinders und Vles, Rec. Trav. chim. **44**, 29. 1925. Vles, Rec. Trav. chim. **46**, 743. 1927.

Wir fassen die Spektren der Ionen der arsenigen Säure (H_2AsO_3', $HAsO_3''$) auf Grund der bei der Autoxydation bestehenden Analogien ebenso wie die Spektren der SO_3''- und SO_3H'-Ionen als Elektronenaffinitätsspektren auf.

Nach der FRANCK-HABERschen Theorie[1]) entsprechen den Elektronenaffinitätsspektren der zwei Ionisationsstufen (A'', AH') einer zweibasischen Säure AH_2 (A = Anion) in wässeriger Lösung die Vorgänge

$$A'',\ H_2O + h\nu'' = A' + H + OH' \qquad (1)$$

und

$$AH',\ H_2O + h\nu' = AH + H + OH'. \qquad (2)$$

Die langwellige Grenze des Elektronenaffinitätsspektrums ist für (1) gegeben durch

$$h\nu'' = E'' - E_{OH} + D + X'' \qquad (3)$$

und für (2) durch

$$h\nu' = E' - E_{OH} + D + X'. \qquad (4)$$

Den Unterschied der langwelligen Grenzen der Elektronenaffinitätsspektren erhält man aus (3) und (4) zu

$$h\nu' - h\nu'' = E' - E'' + X' - X''. \qquad (5)$$

Die Energien der chemischen Umsätze unterscheiden sich um den geringen Betrag

$$E'' + H'' - E' - H' = q_1 - q_2 \text{[2])}. \qquad (6)$$

Den Betrag $E' - E''$ in Gleichung (5) kann man aus Gleichung (6) abschätzen: Da einerseits H'' erheblich grösser als H', andererseits q_1 und q_2 im allgemeinen sehr klein sind, ergibt sich $E' > E''$ und $h\nu' > h\nu''$[3]). Eine rohe Schätzung des Unterschieds $E' - E''$ bzw. $h\nu' - h\nu''$ ergibt sich aus dem Verhältnis der Dissoziationskonstanten.

Im Falle der schwefligen Säure haben ALBU und GOLDFINGER gezeigt, dass $h\nu' - h\nu'' \geqq 0{\cdot}9$ Volt ist. Der Fall $h\nu' = h\nu''$ scheint nach LEY und ARENDS[4]) beim S'' und SH' vorzuliegen. Beide Ionen absorbieren von 2700 Å (4·6 Volt) an. Die arsenige Säure nimmt nach der folgenden Mitteilung eine Zwischenstellung ein, da bei ihr dieser Unterschied etwa 0·3 Volt ausmacht.

---

[1]) FRANCK und HABER, loc. cit., I und II. [2]) Vgl. loc. cit., IV. In den Gleichungen (3) bis (6) bedeuten E'', E' und E_{OH} die Elektronenaffinitäten der gasförmigen Moleküle A', AH und OH, D die Spaltungsenergie von H_2O in H und OH; X' und X'' sind von FRANCK und HABER besprochene potentielle Energien, die beim photochemischen Primärprozess mit geleistet werden müssen; H'' ist der Unterschied der Hydratationswärmen von A'' und A', H' der Unterschied der Hydratationswärmen von AH' und AH; die Energien q_1 und q_2 entsprechen den Ionisationsvorgängen $A'' + H^{\cdot} = AH' + q_1$; $A' + H^{\cdot} = AH + q_2$. [3]) Näheres insbesondere bezüglich X' und X'' vgl. loc. cit., IV. [4]) LEY und ARENDS, Z. physikal. Ch. (B) **15**, 311. 1932.

I. Die Titrationskurve und die erste Dissoziationskonstante der arsenigen Säure.

Die älteren Bestimmungen der ersten Dissoziationskonstante[1a—e]) der arsenigen Säure ergeben Werte zwischen $2 \cdot 10^{-8}$ und $6 \cdot 10^{-13}$. Die mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Zahlen sind die grössten und könnten durch kleine Verunreinigungen zu gross ausgefallen sein. Den kleinsten Wert von $6 \cdot 10^{-13}$ haben wir aus dem von ANDERSON und STORY[1b]) bestimmten p_H einer gesättigten As_2O_3-Lösung berechnet. Den von ihnen zu 6·6 bestimmten p_H-Wert konnten wir zwar bis auf 0·2 p_H Einheiten mit Chlorphenolrot und Bromthymolblau als Indicatoren bestätigen, wegen der Empfindlichkeit der ungepufferten Lösung ist es aber unsicher, aus diesem Wert eine Dissoziationskonstante abzuleiten. Der wahrscheinlichste Wert auf Grund von Bestimmungen der H-Ionenkonzentration durch die Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat[1c]) oder mit Hilfe der Glaselektrode[1d]) liegt bei $6 \cdot 10^{-10}$.

Wegen der trotzdem bestehenden Unsicherheit haben wir die Dissoziationskonstante bei Zimmertemperatur durch Aufnahme der Titrationskurve mit Hilfe verschiedener Indicatoren neu bestimmt.

Die Lösungen von As_2O_3[2]) in Leitfähigkeitswasser wurden durch mehrtägiges Stehenlassen in Jenaer Glasgefässen in einem Thermostaten bei 85° hergestellt und mit $^1/_{10}$ norm. $KBrO_3$ auf $^1/_{20}$ mol. bzw. $^1/_{10}$ mol. eingestellt. Für zwei Titrationsversuche wurde eine 0·3 mol. Lösung von Na_3AsO_3 durch Auflösen von As_2O_3 in Natronlauge hergestellt. Titriert wurde mit $^1/_{10}$ norm. $NaOH$ bzw. 1 norm. H_2SO_4.

Alle Titrationen bei den verschiedenen angegebenen Konzentrationen sind mit 50 cm³ ausgeführt. Sie sind zur Vereinfachung sowohl in der Tabelle 2 als auch in der Fig. 1 so wiedergegeben, als ob sie sämtlich mit 50 cm³ $^1/_{20}$ mol. H_3AsO_3 und $^1/_{10}$ norm. $NaOH$ angestellt wären (25 cm³ $NaOH$ entsprechen einem Säureäquivalent der arsenigen Säure).

Mit Hilfe von Pufferlösungen wurden p_H-Skalen und damit Farbskalen für die in Tabelle 1 angegebenen Indicatoren hergestellt. Die im Handel befindlichen Puffertabletten nach KOLTHOFF[3]) wurden nach der von ihm gegebenen Vorschrift in gewöhnlichem destilliertem Wasser aufgelöst, mit einer bestimmten, je nach Indicator variablen Menge Indicatorlösung versetzt und in Reagensgläsern eingeschmolzen. Die Gesamtskala war auf 0·2 p_H-Einheiten abgestuft und umfasste

[1a]) ZAWIDZKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1427. 1903. [1b]) ANDERSON und STORY, J. Am. chem. Soc. **45**, 1102. 1923. [1c]) WOOD, J. chem. Soc. London **93**, 415. 1908. [1d]) HUGHES, J. chem. Soc. London **1928**, 491. [1e]) CERNATESCU und MAYER, Z. physikal. Ch. (A) **160**, 305. 1932. [2]) Alle angewandten Reagenzien und Normallösungen waren Substanzen pro analysi von Kahlbaum-Berlin. [3]) Hergestellt von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin.

das p_H-Bereich von 6 bis 13. Die Indicatorlösungen sind verschieden haltbar. Die Titrationen wurden deshalb innerhalb weniger Tage nach der Herstellung der Lösungen durchgeführt. Die Versuchslösungen wurden bei gleicher Indicatorkonzentration und Schichtdicke (in Reagensgläsern gleicher Grösse) mit den Vergleichslösungen verglichen.

Tabelle 1.

Indicator	p_H-Bereich	Farbenumschlag	Bemerkungen
1. Chlorphenolrot . . .	5·6 bis 6·8	gelb bis rot	0·1% in 20%igem Alkohol; 1 Tropfen pro cm³
2. Bromthymolblau . .	6·3 „ 7·7	gelb bis blau	
3. Universalindicator .	7·7 „ 9·4	grünlich-gelb bis violett	—
4. Thymolblau	8 „ 9·6	gelb bis blau	0·1% in H_2O; 1 Tropfen pro cm³
5. Phenolphthalein. . .	8·2 „ 9·6	farblos bis rot	1% in 60%igem Alkohol; 1 Tropfen pro cm³
6. Alizaringelb R . . .	10·0 „ 12	gelb bis braunrot	0·1% in H_2O; 0·4 Tropfen pro cm³
7. Tropäolin O	10·8 „ 13	gelb bis rötlichbraun	0·1% in H_2O; 0·6 Tropfen pro cm³

Die festen Indicatoren 1, 2 und 4 stammen von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin. Von derselben Fabrik ist die fertige Lösung 3 hergestellt. Der feste Indicator 6 ist von Merck-Darmstadt, 7 von Kahlbaum-Berlin.

Tabelle 2.

Titration von 50 cm³ $^1/_{20}$ mol. H_3AsO_3 mit $^1/_{10}$ norm. $NaOH$.

cm³ $^1/_{10}$ norm. $NaOH$	p_H	Indicator
11·0	9·2	Thymolblau, Phenolphthalein
	9·3	Thymolblau
12·0	9·25	Phenolphthalein
	9·5	Thymolblau
12·5	9·6	Thymolblau
	9·3	Phenolphthalein
13·0	9·5	Thymolblau
	9·7	Thymolblau
	9·3	Phenolphthalein
13·5	9·8	Thymolblau
13·6	9·3	Universalindicator
14·0	9·4	Phenolphthalein
	9·3	Universalindicator
15·0	9·6	Thymolblau
	9·5	Phenolphthalein
16·0	9·4 bis 9·5	Universalindicator
	9·6	Phenolphthalein

Die Einordnung in die Vergleichsskala ist bis p_H 10, bei Vergleich der Ergebnisse mit verschiedenen Indicatoren auf ± 0·2 p_H-Einheiten sicher, wenn man die Indicatoren nur in dem in der Tabelle 1 angegebenen Bereiche ausnutzt. Da die p_H-Gebiete der angewandten Indicatoren sich hinreichend überschneiden, war es möglich, jeweils wenigstens zwei Indicatoren anzuwenden, die die angegebene Übereinstimmung gaben. Mit Berücksichtigung von Salzfehlern[1]) halten wir die Unsicherheit für kleiner als ± 0·3 p_H-Einheiten.

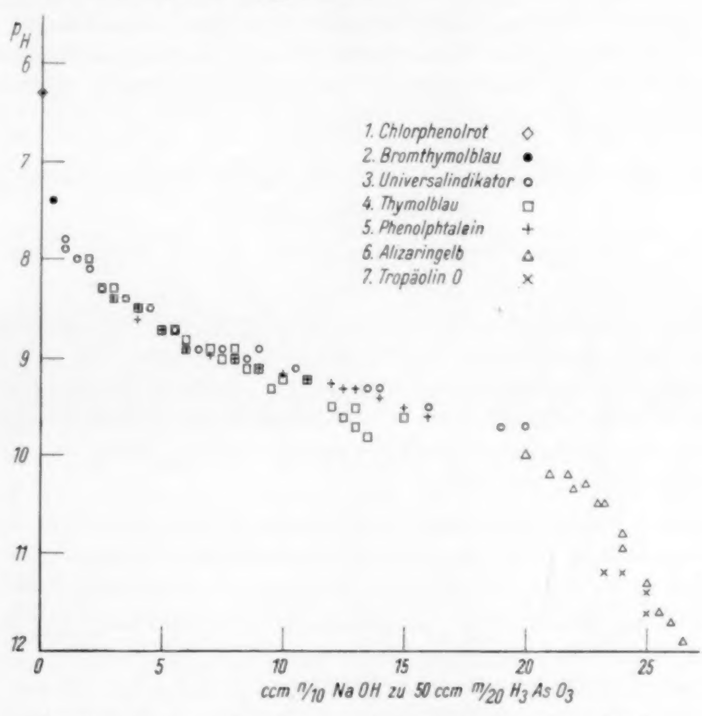


Fig. 1. Titration der arsenigen Säure mit Natronlauge (zur Absättigung jeder Säurestufe sind 25 cm³ *NaOH* nötig).

In Tabelle 2 geben wir als Beispiel die Ergebnisse der Titrationen für einen Teil der Titrationskurve vollständig wieder. In Fig. 1 ist die gesamte Titrationskurve eingezeichnet. Der Übersichtlichkeit halber haben wir nicht alle Punkte eingezeichnet, sondern nur die, die einen Zusatz von jeweils 0·5 cm³ Titrationsflüssigkeit entsprechen.

Das $p_H = 9{\cdot}4$ (vgl. Tabelle 2 und Fig. 1) der Lösung, in der die Hälfte der ersten Dissoziationsstufe durch Lauge abgesättigt ist, ist

[1]) Vgl. Clark, The Determination of Hydrogen Ions, S. 181 und 182, insbesondere Tabelle 27 und 29. Baltimore 1928.

gleich dem Säureexponenten (p_K)[1]. Unter Berücksichtigung der erwähnten Fehlermöglichkeiten ergibt sich also $p_{K_1} = 9{\cdot}4 \pm 0{\cdot}3$ und daraus die Dissoziationskonstante $K_1 = 4 \cdot 10^{-10}$ (Fehlergrenzen 2 bis $8 \cdot 10^{-10}$) in guter Übereinstimmung mit dem aus den älteren Messungen folgenden wahrscheinlichsten Wert.

Aus der Titrationskurve geht deutlich hervor, dass der Säureexponent der zweiten Dissoziationsstufe grösser als 12·5 ist. Eine weitere Verfolgung der Titrationskurve war nicht aussichtsreich, da bei $p_H > 10{\cdot}5$ die Bestimmungen mit den angeführten Indicatoren genauere Angaben nicht ermöglichen.

II. Das Absorptionsspektrum und die zweite Dissoziationskonstante der arsenigen Säure.

Das Ultraviolettabsorptionsspektrum der arsenigen Säure und ihrer Ionen wurde schon von Ghosh und Bisvas[2]) untersucht. Aber aus ihren Angaben ist eine eindeutige Zuordnung der Spektren zu den in Frage kommenden Ionenarten nicht möglich. Wir haben deshalb mit einem kleinen Steinheilschen Quarzspektrographen und einem Wasserstoffkontinuum als Lichtquelle in gleicher Weise wie Albu und Goldfinger[3]) im Falle der schwefligen Säure das Absorptionsspektrum aufgenommen.

Zuerst haben wir ermittelt, dass Arsenit in alkalischer Lösung zwischen 10 und 12 norm. *KOH* keine merkliche Steigerung der Absorption mehr aufweist, und dass in norm. *KOH* dieselbe Extinktion eine 1·2fache Schichtdicke, verglichen mit den stärksten Laugen, verlangt. Wir nehmen an, dass die Absorption in den stärksten Laugen einer nahezu 100%igen Dissoziation in die Ionen $HAsO_3''$ und damit die Absorption in normaler Lauge einer solchen von rund 80% entspricht. Das Auftreten dreiwertiger Anionen AsO_3''' bei den höchsten Alkalikonzentrationen bleibt offen. Wir haben keine sichere Möglichkeit, es auszuschliessen, aber die Versuchsergebnisse lassen sich mit Hilfe einer Dissoziationskonstanten von rund $3 \cdot 10^{-14}$ für die zweite Stufe befriedigend deuten, und die dritte Stufe der Dissoziation würde die Ergebnisse der Berechnung für die zweite bei *OH*-Ion $< {}^1/_2$ norm. nicht wesentlich ändern.

---

[1]) Vgl. L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, S. 38. Berlin 1922.
[2]) Ghosh und Bisvas, Z. Elektrochem. **30**, 97. 1924. [3]) Albu und Goldfinger, loc. cit., IV.

Durch Vergleich mit dem Quecksilberspektrum wurde die langwellige Grenze der Absorption von 1·055 mol. H_3AsO_3 in 10 mm Schichtdicke in 12 norm. KOH ($HAsO_3''$) bei 2800 Å (4·4 Volt), bei Absättigung der ersten Dissoziationsstufe mit norm. KOH (H_2AsO_3') bei 2680 Å (4·7 Volt) gefunden.

Lösungen verschiedener Konzentration und Alkalität, in gleicher Weise[1]) wie für die Titrationskurve hergestellt, wurden bei verschiedenen Schichtdicken (1 bis 15 mm) spektroskopiert, und die Intensitäten der Absorption mit der der stark alkalischen Lösung (vollständige Dissoziation) verglichen[2]). Unter Berücksichtigung der durchleuchteten Schichtdicken der Vergleichslösungen erhält man so Angaben über die Intensität der Absorption als obere und untere Grenzwerte für die Ionenkonzentrationen (schwächere oder stärkere Absorption als die Vergleichslösung).

In Tabelle 3 sind die sich ergebenden oberen und unteren Grenzwerte der Konzentrationen in Abhängigkeit vom Überschuss an Alkali über die erste Dissoziationsstufe der arsenigen Säure angegeben. Da die erste Dissoziationsstufe in diesem p_H-Gebiet vollständig dissoziiert ist, ergibt der Alkaliüberschuss über das erste Säureäquivalent und der spektroskopisch bestimmte Gehalt an $HAsO_3''$ die Konzentration

Tabelle 3. **Berechnung der zweiten Dissoziationskonstante (D.K.) der arsenigen Säure aus der spektroskopisch bestimmten Konzentration der Ionen $HAsO_3''$.**

	Normalität des OH'; Überschuss über das erste Säureäquival. der arsenigen Säure	Gesamtkonz. der arsenigen Säure Mol/Liter	Untere Konz.-Grenze von $HAsO_3''$, spektroskopisch bestimmt in %	in Mol/Liter	Untere Grenze für die D.K., aus 1, 2 u. 4 berechnet $k_2 \cdot 10^{14}$	Obere Konz.-Grenze von $HAsO_3''$, spektroskopisch bestimmt in %	in Mol/Liter	Obere Grenze für die D.K., aus 1, 2 u. 7 berechnet $k_2 \cdot 10^{14}$
	1	2	3	4	5	6	7	8
1.	0·93	0·073	80	0·059	4·8	80	0·059	4·8
2.	0·43	0·073	50	0·037	2·6	50	0·037	2·6
3.	0·20	0·10	—	—	—	40	0·04	4·2
4.	0·18	0·073	20	0·015	1·6	20	0·015	1·6
5.	0·14	0·10	—	—	—	40	0·04	6·7
6.	0·10	0·10	8	0·008	0·95	—	—	—
7.	0·08	0·10	8	0·008	1·2	—	—	—
8.	0·06	0·10	—	—	—	8	0·008	1·7
9.	0·03	0·073	—	—	—	10	0·007	4·6

[1]) Einige Lösungen wurden aus reinem $Na_2As_2O_4$, H_2O hergestellt. [2]) Verglichen wurde immer nur auf der gleichen Platte.

der freien OH-Ionen, so dass alle Grössen auf der rechten Seite der Gleichung

$$k_2 = \frac{[H^{\cdot}][HAsO_3'']}{[H_2AsO_3']} = \frac{10^{-14} \cdot [HAsO_3'']}{[OH'] \cdot [H_2AsO_3']}$$

bekannt sind[1]). Die daraus berechneten Dissoziationskonstanten sind ebenfalls in Tabelle 3 angeführt. Die Streuung von $1 \cdot 10^{-14}$ bis $6 \cdot 10^{-14}$ ist hier von der gleichen Grössenordnung wie bei der colorimetrischen Bestimmung der ersten Dissoziationskonstante. In Fig. 2

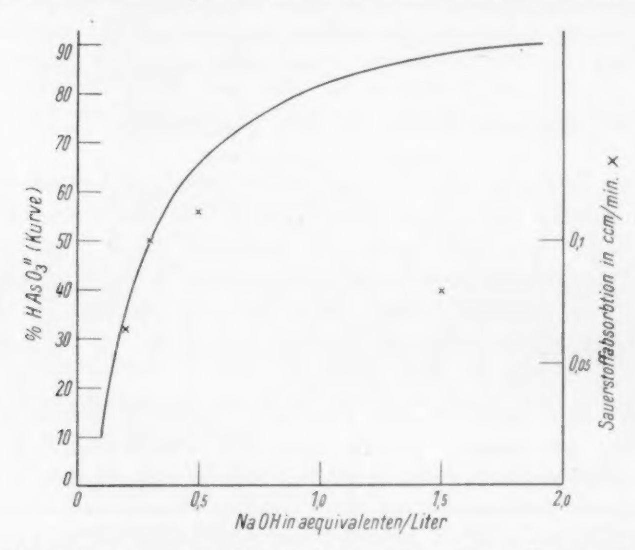


Fig. 2. Autoxydationsgeschwindigkeit der arsenigen Säure (Reinders und Vles) und Konzentration der Ionen $HAsO_3''$ in Abhängigkeit vom Alkaligehalt. 0·033 Mole As_2O_3/Liter, $k = 5 \cdot 10^{-14}$.

ist die aus $k_2 = 5 \cdot 10^{-14}$ berechnete Dissoziationskurve, sowie die Alkaliabhängigkeit der Arsenitautoxydation nach Reinders und Vles[2]) dargestellt.

Die Bedeutung der getroffenen Feststellungen erblicken wir in dem Schluss, der auf die Autoxydationserscheinungen ermöglicht wird, die Reinders und Vles angegeben haben. Nach Reinders und Vles steigt die Autoxydationsgeschwindigkeit in 0·033 mol. As_2O_3-Lösung von einem $NaOH$-Gehalt von 0·2 bis 0·5 norm. etwa auf den

[1]) Wegen der begrenzten Genauigkeit der Methode wurde von der Umrechnung der Konzentrationen auf Aktivitäten abgesehen. [2]) Reinders und Vles, loc. cit., S. 34.

doppelten Wert. Die Konzentration der Ionen H_2AsO_3' hat nach unseren Beobachtungen in der Nähe von $p_H = 11{\cdot}6$ ihr Maximum und ist bereits im wesentlichen abgeklungen, bevor die Autoxydationsgeschwindigkeit bei steigendem p_H erheblich wird. Es liegt also hier ebenso wie bei der Sulfitautoxydation, bei welcher starke Autoxydation kupferarmer Lösungen nur in dem p_H-Bereich beobachtet wird, in welchem die zweite Dissoziationsstufe stark ausgebildet ist. Bei ganz hohem Alkaligehalt jedoch nimmt sowohl bei Sulfit wie bei Arsenit die Autoxydationsgeschwindigkeit ab. Die Reduktion von Cupri zu Cupro verlangt das Alkalitätsbereich, in welchem die doppelt geladenen Ionen beider Säuren ($HAsO_3''$, SO_3'') die Hauptzustandsformen darstellen und dieses Bereich ist auch das der bevorzugten Autoxydationsgeschwindigkeit[1]).

Herrn Geheimrat Haber möchten wir auch an dieser Stelle unseren Dank für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit aussprechen.

---

[1]) Nach den Versuchen von Reinders und Vles (loc. cit., S. 41, Tabelle 7) ist die Analogie im Verhalten von Sulfit und Arsenit nicht auf den ganzen Reaktionsverlauf der Autoxydation auszudehnen, denn im Falle des Arsenits scheint der Verlauf kettenfrei zu sein (die Sauerstoffaufnahme ist äquivalent der Kupferreduktion in Abwesenheit von Sauerstoff), während die Kettenmässigkeit beim Sulfit das interessanteste Merkmal ist.

Röntgenographische Untersuchung eines Falles von Chromoisomerie.

Von

Eduard Hertel und **Georg H. Römer.**

(Aus der physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 15. 9. 32.)

Die röntgenographische Strukturanalyse der beiden Modifikationen von 4-Nitro-2-methylaminotoluol wird mitgeteilt.

Im Anschluss an die röntgenographische Untersuchung des sogenannten Farbendimorphismus bei Stilbenderivaten[1]) interessierte uns das Studium der von GNEHM[2]) aufgefundenen Isomerieerscheinung bei 4-Nitro-2-methylaminotoluol, das in zwei Modifikationen — einer gelben und einer roten — auftritt. A. HANTZSCH[3]) hatte vor kurzem auf die Analogie zwischen der Isomerie bei diesem Körper und den von P. PFEIFFER[4]) aufgefundenen Isomeriepaaren in der Stilbenreihe hingewiesen, deren typischer Vertreter *p*-Cyan-*o*-nitro-*p'*-methoxystilben von E. HERTEL und K. SCHNEIDER vor einiger Zeit röntgenographisch untersucht wurde. Letztere Untersuchung hatte ergeben, dass die beiden Modifikationen sich durch den feinstrukturellen Aufbau der Kristalle unterschieden, dadurch bedingt, dass der Baustein der metastabilen gelben, rhombischen Modifikation durch Polymerisation zweier Moleküle zu einem Bimolekül zustande kommt, die stabile rote, trikline Modifikation hingegen eine Art monomolarer Molekülverbindung darstellt. Auch die beiden Modifikationen des 4-Nitro-2-methylaminotoluols weisen völlige Verschiedenheit im strukturellen Aufbau der Kristallgitter auf. Die Unterschiede sind sehr charakteristisch und führen zu einer Deutung der Isomerie, die in gewissem Zusammenhang mit der Deutung für die farbendimorphen Körper steht.

---

[1]) E. HERTEL u. K. SCHNEIDER, Z. physikal. Ch. (B) **18**, 436. 1932. [2]) GNEHM, Lieb. Ann. **304**, 100. 1891. [3]) A. HANTZSCH, Lieb. Ann. **492**, 66. 1931. [4]) P. PFEIFFER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1777. 1915.

Strukturanalyse der gelben Modifikation.

Die gelbe Modifikation erhält man aus einer Lösung der Substanz in heissem Ligroin. Brauchbare Kristalle konnten aus einer Lösung in einem Gemisch von Toluol und etwas Eisessig erhalten werden. Kleine, gestreckte, sehr dünne gelbe Plättchen. Smp. 107·5°. Die Dichte wurde nach der Schwebemethode zu 1·380 bestimmt. Die Kristalle gehören dem monoklinen System an.

Aus den Drehdiagrammen ergaben sich die Elementarkörperdimensionen

$$J_a = 17·2 \text{ Å}; \; J_b = 12·2 \text{ Å}; \; J_c = 3·83 \text{ Å}; \; \beta = 102°.$$

Der Elementarkörper enthält vier Formelgewichte 166.

Aus den Weissenberg-Aufnahmen lassen sich als Gesetze der systematischen Auslöschung ableiten:

$h\,0\,l$ löscht aus, wenn h ungerade ist,
$0\,k\,0$ löscht aus, wenn k ungerade ist.

Da sich bei dem komplizierten Bau der Moleküle sicher streuende Atome in allgemeinster Lage befinden, ist auf Vorliegen der Raumgruppe C_{2h}^5 zu schliessen. Der kristallographische Baustein besteht also aus zwei Molekülen, die durch die Symmetrieoperation des Symmetriezentrums ineinander übergeführt werden können. Bemerkenswert ist die kurze Identitätsperiode $J_c = 3·83$ Å. Diese bringt die Modifikation in Analogie zu m-Dinitrobenzol (3·8 Å), Anthrachinon (3·95 Å) und zwei Bromnaphthylaminen (4·2 Å). Es wird geschlossen, dass es sich hier um den Abstand aufeinander folgender Ringebenen handelt, d. h., dass die Ringebenen der Moleküle in die Ebene (0 0 1) fallen und diese Ebenen längs der c-Achsen [0 0 1] im Abstand $J_c = 3·83$ Å in identischer Lage einander folgen.

Strukturanalyse der roten Modifikation.

Die rote Modifikation wurde aus Lösungen in Cyclohexan oder Chloroform in kleinen Kristallen erhalten, die fast alle drusenförmig verwachsen waren. Es gelang jedoch, einige für die Strukturanalyse geeignete Individuen zu isolieren. Winzige prismatische rote Kristalle vom Smp. 107·5°. Die Dichte wurde nach der Schwebemethode zu 1·335 bestimmt. Die Kristalle gehören dem triklinen System an und haben folgende Elementarkörperdimensionen:

$$J_a = 7·6 \text{ Å}; \; J_b = 8·5 \text{ Å}; \; J_c = 7·5 \text{ Å}.$$
$$\alpha = 113°; \; \beta = 98°; \; \gamma = 109°.$$

Die Berechnung des Elementarkörperinhalts nach der Formel:

$$Z = \frac{J_a \cdot J_b \cdot J_c \cdot D \cdot N \cdot \sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha \cdot \cos\beta \cdot \cos\gamma}}{M}$$

ergab 2.

Bemerkenswerterweise zeigen die WEISSENBERG-Aufnahmen für die Netzebenen 0 0 l Auslöschungen, wenn l ungerade ist. In Richtung der c-Achse folgen also gleichbelastete Netzebenen im Abstand der halben Identitätsperiode in nichtidentischer Lage. Es besteht also die Möglichkeit, dass sich längs der c-Achse je zwei Moleküle zusammenlagern mit dem Symmetriezentrum als Symmetrieoperation und auf diese Weise eine tieffarbige monomolare Molekülverbindung bilden.

Zusammenfassung.

Im monoklinen Kristallgitter (Raumgruppe C_{2h}^5) der gelben Modifikation von 4-Nitro-2-methylaminotoluol folgen sich die Moleküle in identischer Lage im Abstand 3·83 Å längs der c-Achse, wobei die Ringebenen in die Ebene (0 0 l) fallen. Im triklinen Kristallgitter der roten Modifikation folgen die Moleküle längs der c-Achse im halben Abstand der Identitätsperiode in nichtidentischer Lage. Die rote Farbe dieser Modifikation wird auf monomolare Molekülverbindungsbildung zurückgeführt.

Über den RAMAN-Effekt der Molekeltypen XY_6 und XY_5[1]).

Von

Otto Redlich, Trude Kurz und **Peter Rosenfeld.**

(Eingegangen am 12. 8. 32.)

Streuspektren von $HSbCl_6$, H_2SnCl_6, Li_2SnCl_6, $MgSnCl_6$, $SbCl_5$. Zuordnung der Linien zu den Schwingungen auf Grund der PLACZEKschen Auswahlregeln und des BJERRUMschen Zentralkraftansatzes. Bemerkung über den Valenzkraftansatz.

Als erster Schritt zu einer systematischen Untersuchung der Komplexverbindungen erschien uns eine möglichst erschöpfende Aufklärung des fundamentalen Molekeltypus XY_6 erstrebenswert. Seit der vor längerer Zeit erfolgten Inangriffnahme dieser Arbeit sind mehrere Untersuchungen über den RAMAN-Effekt von Komplexverbindungen veröffentlicht worden; in diesen konnte jedoch dem angedeuteten Gesichtspunkt nicht Rechnung getragen werden, da die Messungen an Stoffen vorgenommen wurden, deren heteropolarer Charakter eine so geringe Linienintensität zur Folge hatte[2]), dass das Ausbleiben auch erlaubter Linien durchaus im Bereich der Möglichkeit lag.

Bei den Anionen $SbCl_6'$ und $SnCl_6''$ wurden kräftige RAMAN-Linien in Anbetracht des homöopolaren Charakters erwartet und tatsächlich gefunden. Die Beständigkeit des $SbCl_6'$-Ions in Lösung ist durch die Untersuchungen von WEINLAND und Mitarbeitern[3]), die des $SnCl_6''$-Ions durch BIRON[4]) hinreichend sichergestellt.

Da die Typen bis XY_4 schon weitgehend erforscht sind, fehlt von den einfachen Formen ausser dem weniger bedeutungsvollen Typus XY_8 nur mehr der Typus XY_5. Wir haben $SbCl_5$ als Vertreter dieses Typus untersucht; eine gleichartige Molekel (PCl_5) ist schon von KRISHNAMURTI[2]) behandelt worden, doch erfolgte keine Zuordnung der Linien zu den Schwingungen.

---

[1]) Vorläufige Mitteilung: O. REDLICH, Naturw. **20**, 365. 1932. [2]) Vgl. P. KRISHNAMURTI, Ind. J. Phys. **5**, 113. 1930. Chem. Ztrblt. **1930**, II, 3115. [3]) R. F. WEINLAND und FEIGE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 244. 1903. R. F. WEINLAND und H. SCHMID, Z. anorg. Ch. **44**, 37. 1905. [4]) E. BIRON, J. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 994. 1905. Zitiert nach GMELIN-KRAUT, Handbuch der anorganischen Chemie, 7. Aufl., Bd. IV, 1, S. 317.

Messanordnung.

Zur Aufnahme der Spektren wurde auf Grund eines sorgfältigen Vergleichs der Eigenschaften aller in Betracht kommenden Instrumente der Dreiprismen-Glasspektrograph von Zeiss gewählt; dieses vorzüglich geeignete Instrument wurde inzwischen auch von der Firma für die Untersuchung des RAMAN-Effekts besonders empfohlen. Zur Verwendung gelangte im allgemeinen die mittlere Kamera (Öffnung 1:5·5), bei einigen Aufnahmen wurde auch die lange Kamera (Öffnung 1:14) herangezogen.

Quecksilberlampe, Küvette und Spiegel wurden in der von WOOD angegebenen und von DADIEU und KOHLRAUSCH verbesserten Weise angeordnet. Die Küvette wurde jedoch kegelförmig gestaltet, derart, dass mit einem möglichst geringen Volumen ohne Verwendung einer Kondensorlinse einerseits die Öffnung des Kollimators ausgenutzt, andererseits das Eintreten falschen Lichtes vermieden werden konnte[1]; Kegelform des Wassermantels verhinderte das lästige Ansammeln von Luftblasen.

Um lange Belichtungszeiten (bis 30 Stunden) ohne allzu grossen Zeitaufwand zu erreichen, liessen wir die Aufnahmen ohne Beaufsichtigung auch über Nacht laufen; Gefahren, die durch ein etwaiges Ausbleiben des Kühlwasserzuflusses entstünden, verhüteten wir durch einen einfachen Apparat, der sich gut bewährte. Für diese „Schaltwaage" diente ein Stück Bandmessing, welches in der Mitte an einem horizontalen Stift drehbar befestigt war, als Waagebalken; an dessen rechtem Ende war ein Gefäss angebracht, welches mit einem weiten Überlauf in der Nähe des Randes und einem engen Ablauf am Boden versehen war. Das Kühlwasser wurde vom Wassermantel der Küvette in dieses Gefäss geleitet und floss dann zum kleinen Teil durch den Ablauf am Boden, zum grösseren Teil durch den Überlauf ab, so dass das Gefäss bei laufender Wasserkühlung stets gefüllt war; setzte der Wasserzustrom aus, so entleerte sich das Gefäss im Laufe von 1 bis 2 Minuten durch den engen Ablauf. Am linken Ende des Waagebalkens war ein Gegengewicht angebracht, welches grösser als das Leergewicht des rechts befindlichen Gefässes, jedoch kleiner als das Gewicht des wassergefüllten Gefässes gewählt wurde. Eine einfache Sperrklinke sorgte für Kontakt im Lampenstromkreis, solange die rechte Seite des Waagebalkens Übergewicht hatte, liess jedoch den Kontakt aus, sobald sich der Waagebalken infolge Entleerung des Überlaufgefässes nach links neigte.

Als Plattenmaterial diente zunächst Agfa-Isochrom, später wurden zur besseren Ausnutzung des gelben und roten Spektralbereichs Ilford-panchromatic-Platten verwendet.

Substanzen.

$SbCl_5$. Präparate von Kahlbaum und Merck.

$HSbCl_6$. In einer Kältemischung abgekühltes Pentachlorid wurde mit 10%iger Salzsäure versetzt[2]).

H_2SnCl_6. Gekühltes Zinntetrachlorid (Merck) wurde mit der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure versetzt. Einige Messungen wurden an einem Präparat vorgenommen, welches durch Aufschmelzen von Kristallen (Smp. 20°)

[1]) Die gleiche Abänderung wurde unabhängig auch von A. SIMON (Z. angew. Ch. **45**, 311. 1932) getroffen. [2]) WEINLAND und SCHMID, loc. cit.

gewonnen wurde, die bei 9° C nach Abgiessen der überstehenden wässerigen Lösung zurückblieben; dieses Präparat enthielt offenbar nur mehr geringe Mengen von Wasser und Salzsäure. Das Kühlwasser wurde für diese Substanz zwischen 20° und 30° gehalten.

Li_2SnCl_6, $MgSnCl_6$, Na_2SnCl_6. Eingiessen der gesättigten Salzlösung in gekühltes Zinntetrachlorid. Das Magnesiumsalz wurde durch Zusatz von wenig Wasser in Lösung gebracht. Dem Natriumsalz musste zur Verhinderung der Hydrolyse konzentrierte Salzsäure zugesetzt werden; die konzentrierten Lösungen der beiden anderen Salze sind beständig; dieses unterschiedliche Verhalten ist wohl vor allem auf die verschiedene Verminderung der Aktivität des Wassers durch die Hydratation des Kations zurückzuführen[1]).

H_2SiF_6. Spez. Gewicht 1·3 (Merck).

H_2PbCl_6. Mennige wurde in Eisessig gelöst, durch Verdünnen mit Wasser wurde Bleidioxyd gefällt, dieses in gekühlte konzentrierte Salzsäure eingetragen.

Ergebnisse der Messungen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Mit I ist die lange Kamera (Öffnung 1 : 14) angezeigt, mit II die mittlere (Öffnung 1 : 5·5). Mit Kamera I wurden bloss einige Spektren in dem Bereich der Quecksilberlinien *a*, *b* und *c* (Bezeichnung nach Kohlrausch[2]) aufgenommen, mit Kamera II der ganze Bereich bis zur Linie *k*, soweit dies die Durchlässigkeit der untersuchten Substanz erlaubte ($HSbCl_6$ bis *g*, $SnCl_6''$ bis *k*, $SbCl_5$ bis *c*). Bei $SnCl_6''$ ist in Tabelle 1 ein bewertetes Mittel der Ergebnisse für die drei vorstehenden Stoffe angegeben. Die Zuordnung und Bezeichnung der Schwingungen

Tabelle 1. Wellenzahldifferenzen (cm^{-1}) der Streuspektren.

Substanz	Anzahl der Aufnahmen			*A*	*B*	*C*
	I	II				
$HSbCl_6$	2	5	(0) 605 ± 10?; (1) 419 ± 10	(7) 337 ± 1	(4) 277 ± 5	(5) 172 ± 2
H_2SnCl_6	1	4		(7) 313 ± 1	(3) 235 ± 5	(4) 156 ± 3
Li_2SnCl_6	—	3		(4) 314 ± 2	(2) 234 ± 3	(3) 159 ± 8
$MgSnCl_6$	—	1		(5) 320 ± 4	(2) 237 ± 2	(3) 157 ± 3
$SnCl_6''$	1	8		(7) 314 ± 1	(3) 235 ± 2	(4) 156 ± 2
			A_1			B_2
$SbCl_5$	—	3	(4) 399 ± 3;	(7) 355 ± 3;	(4) 304 ± 2	(6) 178 ± 2

[1]) Vgl. hierzu Biron, loc. cit. [2]) K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt, Julius Springer, Berlin 1931.

wird in den folgenden zwei Abschnitten besprochen. Die in Klammern den Wellenzahlen beigefügten Intensitäten (angeschlossen an die von KOHLRAUSCH angegebenen Intensitäten der Quecksilberlinien) beziehen sich auf die von den Linien *c* und *e* herrührenden Streulinien; es handelt sich hierbei ebenso wie bei den angeführten Fehlergrenzen bloss um grobe Schätzungen.

Da die beiden Hexachlorosäuren in hoher Konzentration verwendet wurden (H_2SnCl_6 bei einigen Aufnahmen in fast reinem Zustande), ist kaum anzunehmen, dass die Streulinien der Hexachloroverbindungen zur Gänze oder auch nur vorwiegend durch die Ionen hervorgerufen wurden; die Übereinstimmung der drei untersuchten Hexachlorozinnverbindungen zeigt jedoch an, dass die Schwingungen durch die in zweiter Sphäre gebundenen Atome nicht merklich beeinflusst werden, so dass die Zuordnung zum Typus XY_6 gesichert erscheint. Dass die Spektren der Hexachloroverbindungen einerseits vollkommen verschieden sind von den Spektren des Antimonpentachlorids bzw. des Zinntetrachlorids, andererseits untereinander identisch bzw. deutlich homolog sind, könnte als eindeutiger Beweis für die Richtigkeit der Koordinationsformel sowie für die Beständigkeit der untersuchten Koordinationsverbindungen in Lösung angesehen werden, falls ein solcher Beweis noch nötig erschiene.

Beim Natriumstannichlorid wurden nur zwei vereinzelte ganz schwache Linien gefunden. Die verschwindende Intensität ist durch die stärkere Hydrolyse erklärt. Die der freien Säure gegenüber etwas geringere Intensität der Linien von Lithium- und Magnesiumstannichlorid ist durch die geringere Konzentration der Salzlösungen bedingt.

Kieselfluorwasserstoffsäure und Hexachloroplumbisäure lieferten keine verschobenen Streulinien.

Bei einer Aufnahme von Hexabromozinnsäure wurden auffälligerweise fünf deutliche Linien gefunden, von denen zwei vorzüglich, eine angenähert mit den Linien übereinstimmen, welche nach der Chloroverbindung zu erwarten sind; die Untersuchung dieses Stoffes sowie der Platinchlorwasserstoffsäure ist im Gange.

Auswahlregeln.

Für die Zuordnung der RAMAN-Linien zu den durch das Molekelmodell gegebenen Schwingungen liefern die ausgezeichneten Untersuchungen von PLACZEK[1]) eine gesunde Grundlage. PLACZEK zeigt,

[1]) G. PLACZEK, Z. Physik **70**, 84. 1931. Leipziger Vorträge **1931**, 71.

dass nach der quantenmechanischen Dispersionstheorie im Falle des RAMAN-Effekts die Ableitung der Polarisierbarkeit nach der Normalkoordinate der Schwingung für Intensität und Polarisation massgebend ist; für diesen Tensor lassen sich aus der Symmetrie der unverzerrten Molekel Auswahlregeln aufstellen, welche das Ausfallen und den Depolarisationsgrad von RAMAN-Linien bestimmen.

Für den Typus XY_6 ist in erster Linie zweifellos die Oktaederkonfiguration zu erwägen. Die Auswahlregeln ergeben, dass im RAMAN-Effekt eine einfache, eine zweifach entartete und eine dreifach entartete Schwingung als Grundtöne auftreten können, während die Grundtöne dreier dreifach entarteter Schwingungen verboten sind[1]). Die obigen Messungsergebnisse bilden eine genaue Bestätigung dieser Auswahlregeln; die schwachen Linien 605 und 419 bei der Hexachloroantimonsäure sind ungezwungen als Kombinationstöne oder Obertöne zu deuten, die allerdings unsichere Linie 605 ± 10 entspräche der Kombination $337 + 277 \pm 6$.

Für den Typus XY_5 kommt die Symmetrie C_{4v} (vierzählige Achse C_4 mit $2+2$ Symmetrieebenen σ_v und σ_v' durch die Achse; bei XY_5 quadratische Pyramide mit einem Y an der Spitze und X an irgendeinem Punkt der Achse) oder C_{2v} (entsteht aus der quadratischen Pyramide, wenn zwei Basisatome eine symmetrische Lageveränderung erfahren) in Betracht[2]).

Tabelle 2 enthält die PLACZEKsche Klassifikation der Schwingungen für C_{4v}; sämtliche Linien mit Ausnahme von A_2 sind erlaubt (mit σ_v sind die beiden Symmetrieebenen bezeichnet, in welchen die Basisatome liegen, mit σ_v' die anderen zwei).

Tabelle 2. Schwingungsformen für C_{4v}.

	Symmetrisch zu	Antisymmetrisch zu	Entartet in bezug auf
A_1	C_4, $2\,\sigma_v$, $2\,\sigma_v'$		
A_2	C_4	$2\,\sigma_v$, $2\,\sigma_v'$	
B_1	$2\,\sigma_v$	C_4, $2\,\sigma_v'$	
B_2	$2\,\sigma_v'$	C_4, $2\,\sigma_v$	
C	—	—	C_4, $2\,\sigma_v$, $2\,\sigma_v'$

[1]) Diese Auswahlregeln sind in den genannten Untersuchungen nicht explizite entwickelt; wir haben sie auf einem Umweg abgeleitet und sind Herrn PLACZEK für freundliche briefliche Bestätigung derselben zu Dank verpflichtet. [2]) Vgl. E. BERGMANN und L. ENGEL, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 232. 1932.

Für den besonderen Fall XY_5 entartet die Schwingungsform A_2 zu einer Rotation. Die Abzählung der zu jeder Gruppe gehörigen Schwingungen nach BRESTER[1]) ergibt drei für A, mithin drei für A_1, drei für B und drei Doppelschwingungen für C. Die Aufteilung der drei Schwingungen auf B_1 und B_2 lässt sich in der folgenden Weise durchführen. Durch die in der Tabelle angegebenen Symmetrieeigenschaften, ferner durch die beiden Impulssätze bleiben, wie leicht anschaulich abzuleiten, für B_1 zwei Verrückungskoordinaten unbestimmt. Infolgedessen kann man sich die (nach Einführung der beiden Impulssätze unabhängig verbleibenden) zwölf Verrückungskoordinaten für XY_5 so transformiert denken, dass die Determinante der zwölf homogenen linearen Schwingungsgleichungen sich als Produkt einer für die Schwingungsform B_2 verschwindenden Determinante von der Ordnung 2 und einer für B_2 nicht verschwindenden Determinante von der Ordnung 10 darstellt; die der letzteren zugeordneten zehn Koordinaten nehmen dann für B_2 (triviale Lösung) sämtlich den Wert Null an. Die Auflösung der Nulldeterminante von der Ordnung 2 liefert zwei Frequenzen. Durch dieses Verfahren, das man ganz allgemein überall dort anwenden kann, wo einfache Schwingungen vorliegen, werden also der Schwingungsform B_1 zwei Schwingungen, der Form B_2 eine zugeteilt.

Welche von den neun, sämtlich erlaubten Frequenzen in Falle des Antimonpentachlorids tatsächlich gefunden worden sind (auch bei Phosphorpentachlorid sind von KRISHNAMURTI nur vier Linien gefunden worden), ergibt sich aus der plausiblen Annahme, dass die Schwingungen ein und derselben Form entweder sämtlich gefunden wurden oder sämtlich zu geringe Intensität haben; diese Annahme besitzt einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit, da an Schwingungen derselben Form eben immer die gleichen Verrückungskoordinaten — wenn auch in verschiedenen Verhältnissen zueinander — beteiligt sind, während bei verschiedenen Schwingungsformen ganz verschiedene Verrückungskoordinaten ins Spiel treten; man wird also grössenordnungsmässige Unterschiede im Betrag des Differentialquotienten der Polarisierbarkeit nach der Normalkoordinate wohl gelegentlich bei verschiedenen Schwingungsformen, nicht aber bei ein und derselben Schwingungsform erwarten. Unter der besprochenen Annahme können die vier gefundenen Schwingungen nur entweder

---

[1]) C. J. BRESTER, Z. Physik **24**, 324. 1924.

den Formen A_1 und B_2 oder B_2 und C zugeordnet werden; aus theoretischen Gründen[1]) und auf Grund eines ausgedehnten experimentellen Vergleichsmaterials kann die Wahl zwischen der symmetrischen Form A_1 und der entarteten Form C wohl nur auf A_1 fallen. Wir hoffen übrigens, diese Zuordnung auch durch Messung des Depolarisationsgrads zu stützen. Die Zuordnung einer der gemessenen Linien zu B_2 wird weiter unten eine beachtenswerte Bestätigung erfahren.

Zentralkraftsystem.

Die Auswahlregeln genügen im allgemeinen nicht zur eindeutigen Zuordnung der Linien zu den beobachtbaren Schwingungen. Die eingehendere Durchrechnung des Modells kann auf Grund eines der beiden Kraftansätze durchgeführt werden, welche BJERRUM[2]) schon im Jahre 1914 eingeführt hat; diese Kraftansätze können als verhältnismässig grobe mechanische Bilder der atomaren Kräfte allerdings keinen Anspruch auf genaue Gültigkeit erheben, so dass man, wie übrigens schon von anderer Seite betont worden ist[3]), keine quantitative Übereinstimmung der Rechnung mit den Messungen erwarten darf.

Unser Rechenverfahren wich im einzelnen ein wenig von den Methoden ab, die wir in der Literatur gefunden haben[4]); wir hielten es für zweckmässig, vom Kraftansatz und nicht vom Potentialansatz auszugehen und die Rechnung soweit als möglich in Vektorschreibweise auszuführen. Für das Zentralkraftsystem verwendeten wir folgenden, nur die Glieder erster Ordnung in den Verrückungen enthaltenden Ansatz ($\mathfrak{K}$ = Kraft, m = Masse, ω = Kreisfrequenz, f = Kraftkonstante, $\mathfrak{a}$ = Vektor der Ruhelage, $\mathfrak{q}$ = Verrückungsvektor, i, j = fortlaufende Indices zur Bezeichnung der Atome, runde Klammer deutet skalares Produkt an):

$$\mathfrak{K}_i = m_i \ddot{\mathfrak{q}}_i = - m_i \omega^2 \mathfrak{q}_i = - \sum_j f_{ij} \frac{\mathfrak{a}_i - \mathfrak{a}_j}{|\mathfrak{a}_i - \mathfrak{a}_j|^2} \left(\{\mathfrak{a}_i - \mathfrak{a}_j\} \{\mathfrak{q}_i - \mathfrak{q}_j\} \right).$$

Aus Tabelle 3 ist die Indizierung der Atome für das Oktaedermodell ersichtlich; in Tabelle 4 sind die Frequenzen, die Vielfachheit und die Verrückungskoordinaten der einzelnen Oktaederschwingungen

[1]) G. PLACZEK, Z. Physik **70**, 84. 1931. [2]) N. BJERRUM, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **16**, 737. 1914. [3]) Vgl. R. MECKE, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 409, 421. 1932. **17**, 1. 1932. [4]) Vgl. hierzu auch M. RADAKOVIC in K. W. F. KOHLRAUSCH, Der SMEKAL-RAMAN-Effekt, S. 296.

Tabelle 3. Koordinaten der Ruhelage für das Oktaeder.

i	x	y	z
0	0	0	0
1	a	0	0
2	0	a	0
3	0	0	a
4	$-a$	0	0
5	0	$-a$	0
6	0	0	$-a$

angeführt; die Konstante für die Kraft zwischen Zentralatom und einem Aussenatom (f_{0i}) ist mit k bezeichnet, die für zwei benachbarte Aussenatome (f_{12} usw.) mit g, die für zwei einander gegenüberstehende Aussenatome (f_{14} usw.) mit h. Zur Abkürzung ist

$$\frac{2g}{m_1}\cdot\frac{1}{s} = k\left(\frac{2}{m_0}+\frac{1}{m_1}\right)+\frac{g}{m_1}\pm\sqrt{\left[k\left(\frac{2}{m_0}+\frac{1}{m_1}\right)+\frac{g}{m_1}\right]^2-16\frac{kg}{m_0 m_1}+8\frac{g^2}{m_1^2}}$$

gesetzt; die beiden Vorzeichen vor der Wurzel entsprechen je einer der Schwingungen D und E; für ω^2 ergeben sich, wie leicht zu prüfen, unter allen Umständen positive Werte.

Im Raman-Effekt sind die Grundtöne der Schwingungen A, B und C beobachtbar; die Zuordnung, die schon in Tabelle 1 angezeigt ist, ergibt sich aus folgenden Überlegungen: Die Schwingung A muss nach Tabelle 4 eine grössere Frequenz aufweisen als B und C, überdies ist zu erwarten, dass sie als diejenige Schwingung, bei welcher die Symmetrie erhalten bleibt, die grösste Intensität besitzt; beides trifft für die in Tabelle 1 bei den Hexachloroverbindungen unter A

Tabelle 4. Schwingungen des Oktaeders

Bezeichnung der Schwingung	A			B		
ω^2	$\frac{4g+2h+k}{m_1}$			$\frac{g+2h+k}{m_1}$		
Vielfachheit	1			2		
	x	y	z	x	y	z
i: 0	0	0	0	0	0	0
1	q	0	0	q_1	0	0
2	0	q	0	0	q_2	0
3	0	0	q	0	0	$-q_1-q_2$
4	$-q$	0	0	$-q_1$	0	0
5	0	$-q$	0	0	$-q_2$	0
6	0	0	$-q$	0	0	q_1+q_2

angeführten Linien zu, deren Zuordnung hiermit gerechtfertigt ist. Für die Zuordnung der verbleibenden je zwei Linien zu B und C gibt es dann für jede Substanz zwei Möglichkeiten, von denen jedoch jeweils eine ausscheidet, welche die nach Tabelle 4 sich ergebende Beziehung

$$\omega_A^2 = \omega_B^2 + \frac{3}{2}\,\omega_C^2$$

auch nicht näherungsweise erfüllt. Nach der in Tabelle 1 vorweggenommenen Zuordnung folgt aus den Wellenzahlen von A und C die für B bei $SbCl_6'$ zu 263 (gefunden 277) und bei $SnCl_6''$ zu 249 (gefunden 235). Die Abweichungen übersteigen die Messfehler, sind aber wohl durch die Unzulänglichkeit des Kraftansatzes begründet, so dass also auch diese Zuordnung hinreichend gestützt ist.

Von den Ergebnissen unserer Rechnungen über die quadratische Pyramide (XY_5; C_{4v}) sei nur erwähnt, dass sie vollkommen der früher wiedergegebenen Klassifikation der Schwingungen entsprechen und dass sich für die Schwingung B_2 die Beziehung

$$\omega^2 = \frac{2\,g}{m_1}$$

ergibt, wobei g die Konstante der Kraft zwischen zwei benachbarten Atomen der Pyramidenbasis bedeutet. Man wird erwarten, dass die mit g bezeichneten Konstanten für $SbCl_6'$ und $SbCl_5$ nahe gleich sind und dass dementsprechend eine Linie (B_2) von $SbCl_5$ nahe der Frequenz C von $SbCl_6'$ liegt; diese Erwartung wird durch die Messungsergebnisse gut bestätigt, so dass die Linie 178 von $SbCl_5$ (gegenüber 172 für C bei $SbCl_6'$) in Tabelle 1 der Schwingung B_2 zugeordnet werden konnte.

nach dem Zentralkraftansatz.

C $\frac{2g}{m_1}$ 3			D, E $\frac{g}{m_1}\left(1+\frac{1}{s}\right)$ je 3			F $\frac{g}{m_1}$ 3		
x	y	z	x	y	z	x	y	z
0	0	0	$\frac{2m_1}{m_0}(2s-1)q_1$	$\frac{2m_1}{m_0}(2s-1)q_2$	$\frac{2m_1}{m_0}(2s-1)q_3$	0	0	0
0	q_1	q_2	q_1	$-sq_2$	$-sq_3$	0	q_2	q_3
q_1	0	q_3	$-sq_1$	q_2	$-sq_3$	q_1	0	$-q_3$
q_2	q_3	0	$-sq_1$	$-sq_2$	q_3	$-q_1$	$-q_2$	0
0	$-q_1$	$-q_2$	q_1	$-sq_2$	$-sq_3$	0	q_2	q_3
$-q_1$	0	$-q_3$	$-sq_1$	q_2	$-sq_3$	q_1	0	$-q_3$
$-q_2$	$-q_3$	0	$-sq_1$	$-sq_2$	q_3	$-q_1$	$-q_2$	0

Valenzkraftsystem.

Der Ansatz wird nur für den Fall eines Zentralatoms mit mehreren Aussenatomen angegeben, wobei zwischen den Aussenatomen keine Bindungen bestehen sollen; ferner sollen zwei Atome, in deren Verbindungslinie das Zentralatom liegt, von diesem in der Ruhelage gleich weit entfernt sein (die Aufhebung dieser Beschränkung bietet keine Schwierigkeiten). Der Index 0 bezieht sich auf das Zentralatom, die Indices i, j und l auf die Aussenatome mit den Bedingungen $[\mathfrak{b}_i \mathfrak{b}_j] \neq 0$; $\mathfrak{b}_i = -\mathfrak{b}_l$, wobei $\mathfrak{b}_i = \mathfrak{a}_i - \mathfrak{a}_0$; ferner ist $\mathfrak{p}_i = \mathfrak{q}_i - \mathfrak{q}_0$; $\mathfrak{v}_{ij} = [\mathfrak{b}_i[\mathfrak{b}_i \mathfrak{b}_j]]$ gesetzt; k_i, g_{ij}, h_i sind Kraftkonstanten[1]). Man erhält unter Berücksichtigung der Glieder erster Ordnung in den Verrückungen

$$\mathfrak{K}_i = -k_i \frac{\mathfrak{b}_i}{\mathfrak{b}_i^2} (\mathfrak{b}_i \mathfrak{p}_i) - \sum_j g_{ij} \frac{\mathfrak{v}_{ij}}{\mathfrak{v}_{ij}^2} \left\{ (\mathfrak{v}_{ij} \mathfrak{p}_i) + \frac{\mathfrak{b}_i^2}{\mathfrak{b}_j^2} (\mathfrak{v}_{ji} \mathfrak{p}_j) \right\}$$
$$- h_i (\mathfrak{p}_i + \mathfrak{p}_l) + h_i \frac{\mathfrak{b}_i}{\mathfrak{b}_i^2} (\mathfrak{b}_i, \mathfrak{p}_i + \mathfrak{p}_l).$$

Beim Oktaeder zeigt sich, dass eine erlaubte Schwingung der analogen Schwingung (C) des Zentralkraftsystems entspricht, während die Schwingungen A und B in eine dreifache $\left(\omega^2 = \frac{k}{m_1}\right)$ entarten. Die Unvereinbarkeit unserer Messungen mit diesem Ergebnisse lässt sich vielleicht darauf zurückführen, dass die untersuchten Substanzen eben keine Valenz-, sondern Koordinationsverbindungen sind; in diesem Falle sollten Valenzverbindungen vom Typus XY_6 nur zwei RAMAN-Linien liefern. Sollte sich diese Erwartung bestätigen, so wäre daraus zu schliessen, dass der Valenzkraftansatz sich den tatsächlich wirkenden Atomkräften viel besser anpasst als man vielleicht erhoffen durfte. Ergeben sich jedoch auch bei Valenzverbindungen vom genannten Typus drei Linien, so wäre das Valenzkraftsystem ohne wesentliche Modifikation wohl nicht mehr aufrecht zu erhalten. Die Untersuchung entsprechender Valenzverbindungen (WCl_6) ist in Angriff genommen.

Für die quadratische Pyramide wurde die Rechnung nach dem Valenzkraftansatz nicht durchgeführt, da in Anbetracht der komplizierten Verhältnisse geringe Aussicht auf unmittelbar verwertbare Ergebnisse besteht.

Zusammenfassung.

1. Zur Untersuchung des RAMAN-Effekts wurde eine kegelförmige Küvette mit kegelförmigem Wassermantel verwendet. Es wird eine

[1]) h_i entfällt, wenn kein diametral gegenüberstehendes Atom vorhanden ist.

einfache Anordnung (Schaltwaage) beschrieben, welche den Schluss eines elektrischen Stromkreises (Lampenstroms) vom klaglosen Funktionieren eines Flüssigkeitsstroms (Wasserkühlung) abhängig macht.

2. Es wurden die RAMAN-Spektren von $HSbCl_6$, H_2SnCl_6, Li_2SnCl_6, $MgSnCl_6$, $SbCl_5$ gemessen. Bei Na_2SnCl_6 wurden nur ganz schwache, bei H_2PbCl_6 und H_2SiF_6 keine Linien gefunden.

3. Die gemessenen Linien konnten den entsprechenden Schwingungen auf Grund der PLACZEKschen Auswahlregeln und des Zentralkraftmodells zugeordnet werden.

4. Die Ergebnisse für die untersuchten Koordinationsverbindungen vom Typus XY_6 entsprechen nicht den aus dem Valenzkraftansatz abzuleitenden Schwingungen.

Dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. EMIL ABEL, sprechen wir unseren aufrichtigen Dank aus, dass er uns den grossen Glasspektrographen und alle übrigen Behelfe zur Verfügung stellte und unsere Untersuchung mit andauerndem Interesse verfolgte. Herrn Dr. ROBERT MÜLLER, Berlin, der uns bei der Aufstellung des Spektrographen und bei der Ausführung vorläufiger Messungen wertvolle Hilfe leistete, sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Wien, Technische Hochschule, Institut für physikalische Chemie.

Zur Anwendung der Dipolmomentdaten.

Von

Hugh M. Smallwood.

(Department of Chemistry, Harvard-University.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 8. 32.)

Es werden Gültigkeitsgrenzen der Werte für Dipolmomente mit Berücksichtigung der durch Vernachlässigung von Atompolarisation und Einwirkung des Lösungsmittels bedingten Fehler diskutiert. Den Resultaten von Smyth und Dornte für Diphenylacetylen wird eine qualitative Erklärung in Gestalt einer Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff gegeben. Es wird gefolgert, dass, weil einerseits grosse Atompolarisation oder Einwirkung des Lösungsmittels Anomalien bei den Messungen der elektrischen Momente hervorrufen kann und andererseits diese keiner exakten theoretischen Behandlung zugänglich sind, weitere Messungen notwendig werden, um die Grössenordnung abzuschätzen, in welcher diese Faktoren zu vernachlässigen sind.

Die Einwirkung eines elektrischen Moments der *CH*-Bindung auf die Abschätzung des Gruppenmoments wird diskutiert und eine rohe Abschätzung des *CH*-Moments wird durch Extrapolation erlangt.

Es wird auf eine Beziehung zwischen dem Gruppenmoment und dem Ausmass des Ionencharakters einer Valenzbindung, wie sie von Pauling charakterisiert wurde, hingewiesen.

Die grosse Anzahl der Bestimmungen von Dipolmomenten von Molekülen in den letzten Jahren hat zu der Anwendung dieser Werte auf eine Anzahl von Problemen geführt. Eine Anzahl dieser Anwendungen basieren auf so unsicheren Grundlagen, dass auch die gefundenen Werte hochgradig unsicher sind. Mit Rücksicht auf diese Tatsache scheint es wünschenswert eine Diskussion über die genauen Grenzen anzustellen, die bei der Anwendung der Werte für elektrische Momente auf die verschiedenen Probleme der Molekülstruktur beobachtet werden müssen. Die in Erwägung zu ziehenden Punkte umfassen erstens den Einfluss der Atompolarisation und der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff auf die Genauigkeit der Methode der verdünnten Lösungen und zweitens die Abschätzung der Gruppenmomente.

Atompolarisation. Eine theoretische Behandlung der Molekülpolarisation, die in einem elektrischen Feld gemäss einer Verschiebung

der Kerne eintritt, begegnet der Schwierigkeit, dass es praktisch keine zuverlässigen Daten gibt, mit denen sich diese Entwicklung prüfen lässt. SMYTH[1]) hat eine Tabelle der Atompolarisation zusammengestellt, aber diese Zahlenwerte wurden in allen Fällen dadurch erhalten, dass die Elektronenpolarisation (auf unendliche Wellenlänge extrapoliert) und die Orientierungspolarisation (falls vorhanden) von der Gesamtpolarisation abgezogen wurde. Das Resultat dieser Behandlung besteht darin, dass sich alle Fehler bei den verschiedenen Bestimmungen und Extrapolationen in der Atompolarisation konzentrieren. Der wahrscheinliche Fehler beläuft sich auf 2 bis 3 cm³. Da nun die meisten der aufgeführten P_A-Werte kleiner sind, so ergibt sich daraus, dass den Daten keine quantitative Bedeutung beizumessen ist.

Die vielleicht einzige genaue Bestimmung einer Atompolarisation ist diejenige, die aus FUCHS'[2]) Dispersionsgleichung für Kohlendioxyd gewonnen wird. Aus dieser folgt, dass der Biegung dieses Moleküls eine Polarisation von 0·30 cm³ und der Dehnung eine solche von 0·36 cm³ zukommt. Die erstere dieser Polarisationen wird durch die Annahme erklärt, dass sie einer unabhängigen Orientierung der beiden Gruppenmomente im Molekül entspricht[3]). Eine solche Orientierung führt zu einem mittleren induzierten Moment in Richtung des elektrischen Feldes. Die Rechnung ergibt, dass die dazugehörige Polarisation gegeben ist durch

$$P_{A\,(\text{Biegung})} = \frac{8 N_L \mu^2}{9 \pi \overline{m} \nu_0^2 d^2}, \tag{1}$$

wo N_L die LOSCHMIDTsche Zahl, μ das Moment der CO-Gruppe $\overline{m} = \frac{2 m_0 m_c}{2 m_0 + m_c}$, ν_0 die Frequenz der Biegungsschwingung (673 cm⁻¹) und d die Entfernung zwischen dem Kohlenstoff- und jedem Sauerstoffkern ist. Aus der Konstante der FUCHSschen Dispersionsgleichung folgt, dass das CO-Moment gleich $1{\cdot}17 \cdot 10^{-18}$ sein muss. Dieser Zahlenwert ist wegen der Induktionswirkung kleiner als das üblicherweise der $C=O$-Bindung zugeschriebene Moment.

Es ist möglich, die bei CO_2 benutzte Rechenmethode auf eine Anzahl anderer einfacher Moleküle anzuwenden. Tut man das jedoch, so geben die Rechnungen recht kleine Polarisationen. Dieser Mangel

[1]) C. P. SMYTH, Dielectric Constant and Molecular Structure, New York, 1931, p. 164. [2]) O. FUCHS, Z. Physik 46, 519. 1928. [3]) H. M. SMALLWOOD, Physic. Rev. Juli 1932.

an Übereinstimmung mit den Werten der Tabelle kann durch deren vorher erwähnte Ungenauigkeit verursacht sein, oder durch die gegenwärtig mangelnde Kenntnis der Kraftkonstanten der Biegung grosser Moleküle und durch die Vernachlässigung der Dehnungspolarisation. Die beiden letzten Faktoren schliessen die Möglichkeit einer zufriedenstellenden Berechnung der Atompolarisation solcher Moleküle aus, die genügend komplex sind, um diese Grösse in messbarer Ordnung aufzuweisen.

Man kann jedoch aus Gleichung (1) eine Rechtfertigung der von Smyth[1]) zusammengefassten qualitativen Verallgemeinerungen entnehmen. So steht es in Übereinstimmung mit dieser Behandlung, dass die Atompolarisation mit Zahl und Grösse der Gruppenmomente im Molekül wachsen soll. Weiter tritt folgendes auf: Wenn die Gruppenmomente durch eine Anzahl von Valenzbindungen getrennt sind, so dass sie sich besser gegeneinander biegen können, steigt ihr Beitrag zur Polarisation.

Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff. Allgemein wird angenommen, dass die Gegenwart des Lösungsmittels ohne Einwirkung auf die elektrische Polarisation des gelösten Stoffes bleibt. Eine Rechtfertigung dieser Annahme ergibt sich daraus, dass für eine Anzahl Verbindungen übereinstimmende Dipolmomente in Lösung und in der Gasphase gefunden wurden. Dieser Annahme muss das neueste Ergebnis Fairbrothers[2]) entgegengestellt werden, welcher findet, dass *HCl* in verschiedenen organischen Lösungsmitteln ein Dipolmoment von $1{\cdot}3 \cdot 10^{-18}$ zeigt. Der übliche Wert, der aus Messungen an gasförmigem *HCl* gewonnen wurde, ist dagegen $1{\cdot}03 \cdot 10^{-18}$. Weiterhin hat Meyer[3]) gefunden, dass das Moment von Äthylendichlorid in einer Lösung von Benzol unabhängig von der Temperatur und gleich $1{\cdot}83 \cdot 10^{-18}$ ist. Er gibt an, dass das Moment in Lösung von Cyclohexan von $1{\cdot}26 \cdot 10^{-18}$ bei -75° auf $1{\cdot}42 \cdot 10^{-18}$ bei 40° anwächst. Ähnlich finden Smyth und Kamerling[4]) für Äthylenbromid in Benzol ein Moment, dass sich von $1{\cdot}46 \cdot 10^{-18}$ bei 10° auf $1{\cdot}55 \cdot 10^{-18}$ bei 70° ändert. In Heptan ist dies Moment $0{\cdot}98 \cdot 10^{-18}$ bei 10° und $1{\cdot}05 \cdot 10^{-18}$ bei 70°. Die Änderung dieser Momente mit der Temperatur wird von den Autoren

[1]) C. P. Smyth, Dielectric Constant and Molecular Structure, New York, 1931, p. 164. [2]) F. Fairbrother, J. chem. Soc. London **1932**, 43. [3]) L. Meyer, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 27. 1930. [4]) C. P. Smyth und S. E. Kamerling, J. Am. chem. Soc. **53**, 2988. 1931.

einer allmählichen Annäherung an den Zustand freier Rotation der beiden $-CH_2X$-Gruppen gegeneinander zugeschrieben. Eine weitere Erläuterung der Wirkung des Lösungsmittels kann man aus einer früheren Arbeit von SMYTH und STOOPS[1]) entnehmen, die die Polarisationen verschiedener Alkohole in Benzol und Heptan gemessen haben. Nur die mit dem ersten Lösungsmittel gewonnenen Werte wurden auf unendliche Verdünnung extrapoliert, weil die so aus der Heptanlösung gewonnenen Werte ein mit der Temperatur wachsendes Moment ergeben haben würden. Das ist jedoch nach den üblichen Ansichten für Alkohole unmöglich. Die Autoren erklären die Daten

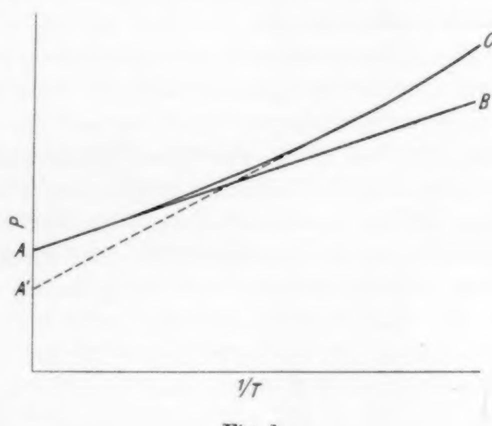


Fig. 1.

mit der Annahme, dass diese Verbindungen in Heptanlösung assoziiert seien, jedoch nicht in Benzol. Wenn man jedoch die Werte für n-Butylalkohol auf unendliche Verdünnung extrapoliert, findet man, dass das scheinbare Moment von $1{\cdot}29 \cdot 10^{-18}$ bei 10° auf $1{\cdot}65 \cdot 10^{-18}$ bei 70° steigt. In Benzol ist das Moment $1{\cdot}74 \cdot 10^{-18}$ und unabhängig von der Temperatur. MILES[2]) bekommt aus Daten der Änderung der dielektrischen Konstanten des Dampfes den Wert $1{\cdot}66 \cdot 10^{-18}$. Es scheint also, dass in einigen Fällen das Lösungsmittel doch auf die Polarisation des gelösten Stoffes einwirkt.

Das qualitative Ergebnis einer möglichen Art von Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff ist in Fig. 1

[1]) C. P. SMYTH und W. N. STOOPS, J. Am. chem. Soc. **51**, 3312. 1929. [2]) J. B. MILES, Physic. Rev. **34**, 964. 1929.

gezeigt. Die Wirkung einer solchen Wechselwirkung würde in einem mit sinkender Temperatur wachsenden Beitrag zur Polarisation bestehen. Demzufolge würde die $P-\frac{1}{T}$-Kurve von der normalen Geraden AB in der Weise, wie es AC angibt, abweichen[1]). Wenn diese Abweichung im Temperaturgebiet der Experimente abschätzbar wäre, würden die Daten entlang CA' extrapoliert zu einem niedrigen Wert von P_A und einem hohen von μ führen. Die Berechnung dieses Effekts führt auf die gewöhnlichen Schwierigkeiten, die dem Versuch, die Wechselwirkung von mehr als zwei Teilchen auszuwerten, entgegenstehen; d. h. die Schwierigkeiten bestehen in der theoretischen Behandlung des Flüssigkeitszustandes.

In Verbindung damit erscheint es wünschenswert, die von SMYTH und DORNTE[2]) für 1,1,1-Triphenyläthan und die Phenylderivate des Äthylen und Acetylen gefundenen Werte zu diskutieren. Mit Ausnahme des Phenyläthylen haben alle diese Kohlenwasserstoffe Momente, die das eigentümliche Verhalten zeigen, mit steigender Temperatur zu fallen. Weiter ist das scheinbare Moment um so grösser, je symmetrischer der Kohlenwasserstoff ist. Die Werte sind jedoch so klein, dass die Autoren erklären, dass die Änderung mit der Temperatur nur im Falle des Diphenylacetylens bezeichnend sei. Dieses Molekül ist so symmetrisch, dass viel Grund für die Annahme vorliegt, dass es das Moment Null zeigt. Die Versuche ergeben jedoch einen Wert von $1{\cdot}19 \cdot 10^{-18}$ bei 10° und $1{\cdot}03 \cdot 10^{-18}$ bei 70°. Von dieser Änderung wird angegeben, dass sie schätzungsmässig grösser ist als der Versuchsfehler. Die Autoren erklären diese als von einer Verschiebung des tautomeren Gleichgewichts herrührend:

$$C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5 \rightleftarrows (C_6H_5)_2C=C.$$

Abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit einer reversibel auftretenden labilen Phenylgruppe verlangt diese Erklärung die Annahme, dass die zweiwertigen Kohlenstoff enthaltende Modifikation, die deshalb vermutlich ein grosses Moment besitzt, die stabilere von beiden ist, weil sie bei tieferen Temperaturen in grösserer Menge vorhanden ist. Eine andere Merkwürdigkeit der Daten ist, dass sie bei Extrapolation

[1]) F. G. KEYES und J. G. KIRKWOOD, Physic. Rev. **37**, 202. 1931. [2]) C. P. SMYTH und R. W. DORNTE, J. Am. chem. Soc. **53**, 1296. 1931.

nach $\frac{1}{T} = 0$, obgleich die $P - \frac{1}{T}$-Kurven einigermassen linear sind, grosse negative Werte für P_A ergeben.

Alle diese Widersprüche können qualitativ durch die Annahme einer Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff von der Art, wie sie in Fig. 1 gezeigt wurde, erklärt werden.

Eine andere Erklärung für das Sinken des Moments mit der Temperatur könnte durch eine Behandlung ähnlich der von BOGUSLAWSKI[1]) und von JUNG und SCHLEEDE[2]) gegebenen entwickelt werden. Diese Frage soll kurz durch Anwendung auf ein lineares Molekül, z. B. CO_2, erläutert werden. Beim Nichtvorhandensein eines elektrischen Feldes ist das mittlere Moment dieses Moleküls Null für jeden Schwingungszustand der Biegung, wenn die Bewegung harmonisch und deshalb symmetrisch um die Gleichgewichtslage angenommen wird. Die Gegenwart eines elektrischen Feldes stört jedoch die Bewegung dergestalt, dass die Sauerstoffkerne sich längere Zeit auf der einen Seite der Normallage befinden als auf der anderen. Das Ergebnis ist dann, dass ein mittleres induziertes Moment auftritt. Dies ist die oben besprochene Verdrehungs-(distortion-)polarisation. Sie ist, wie aus Gleichung (1) hervorgeht, temperaturunabhängig. Wenn jedoch die Biegungsamplitude so gross ist, dass die Bewegung nicht länger als einfach harmonisch behandelt werden kann, so tritt eine Temperaturabhängigkeit auf, weil die wirksame Kraftkonstante nicht mehr von der Amplitude unabhängig bleibt. Ob die Polarisation mit steigender Temperatur wächst oder sinkt, hängt vom Vorzeichen des Koeffizienten des Gliedes ab, das dem Ausdruck für die Drehungsenergie hinzugefügt werden muss, um der Anharmonie der Bewegung Rechnung zu tragen. Im vorliegenden Fall des Diphenylacetylen, wo die Polarisation mit steigender Temperatur abnimmt, würde man diesen Koeffizienten als positiv annehmen müssen, d. h. die wirksame Kraftkonstante wächst mit der Temperatur. Diese Tatsache steht im Widerspruch zu den aus den Bandenspektren abgeleiteten Verschiebungen in Richtung der Valenzbindung und ist scheinbar mit den Verbrennungswärmen einiger cyclischer Verbindungen unvereinbar. Auch scheint es unwahrscheinlich, dass diese Schwingungen bei Temperaturen von nur 70° merklich anharmonisch werden sollten. Die erste Erklärung mit Hilfe der Wechselwirkung zwischen Lösungs-

---

[1]) S. BOGUSLAWSKI, Physikal. Z. **15**, 283. 1914. [2]) G. JUNG und A. SCHLEEDE, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 207. 1929.

mittel und gelöstem Stoff scheint im ganzen wahrscheinlicher, obgleich es nicht möglich ist, die Darstellung quantitativ zu prüfen.

Der wichtigste Schluss der vorangehenden Diskussion ist, dass es dringend notwendig ist, bei weiteren experimentellen Arbeiten die Bedingungen aufzufinden, die erfüllt sein müssen, damit Messungen an verdünnten Lösungen zuverlässige Aussagen über elektrische Momente geben können. Es wurde gezeigt, dass weder die Atompolarisation noch die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff eine exakte theoretische Behandlung zulassen, und dass jeder dieser Faktoren schwere Fehler bei der Bestimmung von Dipolmomenten verursachen kann. Scheinbar ist der einzig offenbleibende Weg ein sorgfältig durchgeführtes Studium der Polarisationen einfacher Moleküle in möglichst vielen verschiedenen Lösungsmitteln und ein Vergleich dieser Werte untereinander und mit den Ergebnissen von Messungen in der Gasphase. Solange eine solche Untersuchung nicht weit genug durchgeführt ist, um den Gültigkeitsbereich der der Methode der verdünnten Lösungen zugrunde liegenden Annahmen zu zeigen, ist den üblichen Dipolbestimmungen, die in einem einzigen Lösungsmittel und bei einer einzigen Temperatur ausgeführt sind, wenig mehr als qualitative Bedeutung beizumessen. Besonders muss nachdrücklich betont werden, dass Rechnungen, die eine exakte Kenntnis resultierender Momente erfordern, wie etwa die Abschätzung der Valenzwinkel infolge falscher Daten, unerwarteten Fehlern ausgesetzt sind.

Die Abschätzung der Gruppenmomente. Es gibt noch eine weitere Schwierigkeit bei den Rechnungen, die die Erforschung der Grösse der Gruppenmomente zum Gegenstand haben, und zwar die Tatsache, dass Gruppenmomente nicht direkt aus den experimentellen Werten bestimmt werden können. Das Moment einer Verbindung, wie Chlorbenzol, ist nicht gleich dem Moment der *CCl*-Bindung, sondern der Differenz dieses Moments und des der *CH*-Bindung, die ersetzt wurde[1]). Aus der Geometrie der organischen Moleküle folgt, dass das Moment der *CH*-Bindung nicht direkt gemessen werden kann. Methan, Äthylen, Acetylen und Benzol sind elektrisch symmetrisch oder in anderen Worten, die *CH*-Bindungen in diesen Molekülen heben sich auf. Von diesen durch Substitution

---

[1]) G. Allard, C. r. **192**, 1455. 1931. O. Fuchs, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 339. 1931.

von Methyl- oder Phenylgruppen abgeleitete Kohlenwasserstoffe müssen auch in erster Näherung das Moment Null haben, da die drei Momente in CH_3 zueinander addiert das einer CH-Bindung ergeben und weil in C_6H_5 das einzige unkompensierte Moment wieder das der CH-Bindung ist. Scheinbar ist der Versuch ein für eine einzelne Bindung charakteristisches Gruppenmoment zu messen, ausser in zweiatomigen Molekülen, analog den Bemühungen, ein einzelnes Elektrodenpotential zu messen. An Stelle des gesuchten einzelnen Wertes bekommt man nur eine Differenz zwischen zwei Werten. Entsprechend der Methode von EUCKEN und MEYER[1]) wird diese Schwierigkeit gewöhnlich vernachlässigt und angenommen, dass die CH-Bindung das Moment Null hat. Für diese Annahme besteht scheinbar ebensowenig Berechtigung wie für die Vermutung, dass die CH-Bindung in Benzol sich wesentlich von der in aliphatischen Verbindungen unterscheidet.

Die Grösse des CH-Moments kann man roh durch Extrapolation der Reihe $HF-OH-NH-CH$ abschätzen. HF ist nicht gemessen worden, doch kann aus der Reihe $HJ-HBr-HCl-HF$ ein leidlicher Wert entnommen werden. In Ermanglung von etwas Besserem können die Momente der OH- und der NH-Bindungen aus den Werten für H_2O und für NH_3 geschätzt werden, wenn man annimmt, dass diese die Summe von jeweils zwei bzw. drei aufeinander senkrecht stehenden Gruppenmomenten darstellen. Diese Extrapolationen sind in Fig. 2 ausgeführt worden und führen zu dem erwarteten Wert für das Moment der CH-Bindung von $0{\cdot}5$ bis $0{\cdot}6 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. Dass diese Methode eine Näherung darstellt folgt klar aus der Tatsache, dass, falls man in H_2O und NH_3 Valenzwinkel von 110° annimmt, die Extrapolation ein CH-Moment von etwa $1{\cdot}4 \cdot 10^{-18}$ liefert. Wegen verschiedener Gründe scheint es sicherer den niedrigeren Wert anzunehmen. Das Vorzeichen dieses Moments kann man nicht bestimmen, aber alle chemische Erfahrung sagt uns zusammen mit den Werten für die elektrischen Momente, dass es entgegengesetzt dem Vorzeichen der Kohlenstoff-Halogen-Bindung ist. Nimmt man das als richtig an, so folgt, dass die üblichen Werte für Gruppenmomente numerisch mit etwa $0{\cdot}5 \cdot 10^{-18}$ zu gross beziffert sind.

Zunächst scheint es schwierig, diesen Schluss mit der oben gefundenen zahlenmässigen Übereinstimmung in Einklang zu bringen.

---

[1]) A. EUCKEN und L. MEYER, Physikal. Z. **30**, 397. 1929.

Aber die einzigen Verbindungen, die sich der quantitativen Behandlung zugänglich gezeigt haben, sind die zweifach substituierten Benzole. Bei Anwendung des Gesetzes der Vektoraddition ist es entsprechend der hexagonalen Symmetrie des Benzolkernes gleichgültig, ob man das wahre oder das scheinbare Gruppenmoment benutzt. Die Tetraedersymmetrie der aliphatischen Verbindungen gestattet ebenfalls die Benutzung der scheinbaren Gruppenmomente bei

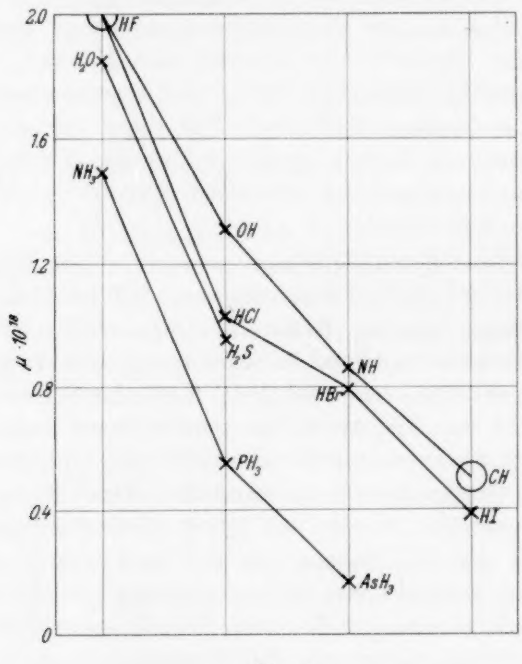


Fig. 2.

Rechnungen dieser Art, doch ist hier die Vektoraddition gewöhnlich durch Rotation um Bindungen im Molekül oder durch Wechselwirkung der Substituenten verdeckt.

Andererseits müssen Berechnungen der Induktionswirkung von Gruppenmomenten mit den wahren Werten arbeiten. Die Tatsache, dass frühere Rechnungen[1]) trotz der Benutzung scheinbarer Momente erfolgreich waren, muss dem Umstand zugeschrieben werden, dass

[1]) H. M. Smallwood und K. F. Herzfeld, J. Am. chem. Soc. **52**, 1919. 1930.

diese mit einem verhältnismässig kleinen Korrektionsfaktor versehen waren. Dieses Korrektionsglied konnte sich durch einen mit der vorliegenden Diskussion zusammenhängenden Betrag geändert haben, ohne die Ergebnisse wesentlich zu verändern.

In Verbindung damit ist es interessant festzustellen, dass TIGANIK[1]) neuerdings gefunden hat, dass sich die Momente einer grossen Anzahl zweifach substituierter Benzole in guter Übereinstimmung damit berechnen lassen, wenn man die gegenseitige Induktion der Gruppen in Betracht zieht. Die Chlor- und Nitrotoluole jedoch folgen recht gut dem einfachen Gesetz der Vektoraddition, so dass gefolgert werden kann, dass in diesen Verbindungen die Wechselwirkung zu vernachlässigen ist. Die wahrscheinlichste Erklärung dafür scheint zu sein, dass sich das Moment der Methylgruppe nicht, wie in der früheren Arbeit angenommen wurde, an einer Stelle zwischen dem Kohlenstoff der Methylgruppe und dem Kohlenstoff des dazugehörigen Benzolringes befindet, sondern in den CH-Bindungen der Methylgruppe. Wenn das der Fall ist, so ist die Entfernung zwischen den Dipolen so gross, dass man die berechnete Wechselwirkung vernachlässigen kann, und das Moment des Gesamtmoleküls ist, wie TIGANIK es gefunden hat, durch die Vektorsumme der beiden scheinbaren Gruppenmomente gegeben.

Nach dem oben Gesagten sollte es scheinen, als ob alle Kohlenwasserstoffe das Moment Null hätten. In Wirklichkeit ist dies aber nicht der Fall. Obgleich die meisten Kohlenwasserstoffe sich als unpolar erwiesen haben, sind bei einigen kleine Momente festgestellt worden. Die Genauigkeit dieser Bestimmungen ist notwendigerweise gering, doch ist die Feststellung, dass es polare Kohlenwasserstoffe gibt, wahrscheinlich richtig. Ihre Momente sind aber so klein, dass sie eher Induktionswirkungen zweiter Ordnung zugeschrieben werden können als der Gegenwart eines unkompensierten Gruppenmoments. So ist das Moment des Toluols ($0^{\cdot}3$ bis $0^{\cdot}4 \cdot 10^{-18}$) vermutlich ein durch benachbarte CH-Momente auf die CC-Bindung zwischen den Methyl- und Phenylgruppen induzierter Dipol. Die anderen polaren Kohlenwasserstoffe zeigen eine ähnliche Asymmetrie wie die des Toluols in der Struktur, so dass geschlossen werden kann, dass diese kleinen Werte induzierten Momenten auf die sonst unpolare CC-Bindung zukommen.

[1]) L. TIGANIK, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 425. 1931.

Es ist grundsätzlich durchaus möglich, das CH-Moment aus dem resultierenden Moment eines Kohlenwasserstoffs wie etwa Toluol zu berechnen, aber das hiesse die Rechnung auf Momente, die auf sehr kleine Entfernungen hin induziert werden, zu führen. Die daraus folgende Unsicherheit ist aber so gross, dass von einer derartigen Berechnung keine Bereicherung unseres Wissens über das CH-Moment erwartet werden kann.

Die Auswahl von Gruppenmomentwerten zu Rechnungen ist in gewissem Ausmass willkürlich. Man muss beachten, dass das Moment eines organischen Halogenids aus der Differenz der CH- und CX-Momente und einem in dem organischen Radikal induzierten Moment besteht. Da die Momente der Benzolderivate im allgemeinen kleiner sind als die der entsprechenden Alkylverbindungen, zeigen die ersteren ein kleineres induziertes Moment und eignen sich deshalb besser für die Abschätzung der Gruppenmomente. Den scheinbar besten Wert für ein Gruppenmoment erhält man, wenn man das CH-Moment von dem eines einfach substituierten Benzolderivats abzieht. Das so erhaltene Ergebnis ist um etwa 0·1 bis $0{\cdot}2 \cdot 10^{-18}$ ungenau, doch scheint es bis jetzt keine Möglichkeit zu geben, diese Untersicherheit zu vermindern. Aber es genügt für viele Zwecke die Momente mit dieser Genauigkeit zu kennen.

Gruppenmomente und Polarität der Bindung. Ein Mittel das Ausmass des Ionencharakters einer Valenzbindung zu bestimmen, wurde kürzlich von PAULING[1]) angegeben. Die Behandlung beruht auf der Annahme, dass die Bildungswärmen normaler kovalenter Einfachbindungen additiv sind. D. h., dass

$$A:B = \frac{1}{2}\{A:A + B:B\}$$

ist, wobei die Symbole die Bildungswärmen der verschiedenen Bindungen sind. Diese Voraussetzung gilt nur, wenn die Elektronegativität der Atome A und B gleich ist oder in anderen Worten, wenn der ionale Teil der Wellenfunktion der Bindung $A:B$ unbedeutend ist. Tatsächlich findet PAULING im allgemeinen, dass die aus Gleichung (2) berechneten Bindungsenergien kleiner sind als die experimentellen Werte. Die Differenz wird gleich Δ gesetzt und man findet, dass stark polare Bindungen, wie in HF und den Alkalihalogeniden, einen

[1]) L. PAULING, J. Am. chem. Soc. im Druck.

hohen Wert von Δ zeigen und dass eine fast unpolare Bindung wie in *HJ* durch ein kleines Δ gekennzeichnet wird. Es kommt dann heraus, dass die Quadratwurzeln von Δ additiv sind, so dass man die Elemente in einer „Elektronegativitätsskala" anordnen kann, indem man sie entsprechend ihrer Valenzbindung mit Wasserstoff nach $\Delta^{1/2}$-Werten aufträgt. Den $\Delta^{1/2}$-Wert für eine einzelne Bindung kann man dann als Differenz der Koordinaten der an der Bindung beteiligten Atome in der Elektronegativitätsskala erhalten.

Es scheint jetzt, als ob ein enger Zusammenhang zwischen den von PAULING angegebenen $\Delta^{1/2}$-Werten und den Gruppenmomenten der in Frage kommenden Bindungen besteht. In der ersten Spalte der Tabelle 1 sind die betrachteten Atome aufgeführt, in der zweiten ihre Stellung in der Elektronegativitätsskala (Quadratwurzeln von Δ in Volt-Elektron) und in der dritten die Gruppenmomente der aus dem betreffenden Atom und Wasserstoff gebildeten Bindung.

Tabelle 1.

Element	$\Delta^{1/2}$	$\mu \cdot 10^{18}$
H	0·00	0·00
P	0·10	0·3
J	0·40	0·38
S	0·43	0·7
C	0·55	0·5
Br	0·75	0·78
Cl	0·94	1·03
N	0·95	0·9
O	1·40	1·3
F	2·00	2·0

Das *HF*- und *CH*-Moment ist das durch Extrapolation gewonnene (siehe Fig. 2), die Momente von *OH*, *SH*, *NH* und *PH* wurden aus den resultierenden Momenten von H_2O usw. unter Annahme eines Valenzwinkels von 90° gewonnen.

Mit Ausnahme von Schwefel ist die Übereinstimmung erstaunlich gut und kann als Bestätigung für die etwas willkürliche Auswahl von $0·5 \cdot 10^{-18}$ für das *CH*-Gruppenmoment angesehen werden. Aus der Additivität der $\Delta^{1/2}$-Werte sollte folgen, dass die Differenzen zwischen den Koordinaten in der Elektronegativitätsskala die verschiedenen Gruppenmomente liefern sollten. Aber hier ist die Übereinstimmung nicht so gut wie bei den Wasserstoffbindungen. Die Angaben sind zu mindesten qualitativ richtig mit Ausnahme der

Tatsache, dass entsprechend den $\Delta^{1/2}$-Werten das *CJ*-Moment dem der anderen Kohlenstoffhalogenbindungen entgegengesetzt ist, was bestimmt nicht der Fall ist. Es ist zu hoffen, dass diese und die anderen Schwierigkeiten durch eine genaue Berechnung der Gruppenmomente mit Hilfe der Wellenmechanik geklärt werden. Jedenfalls ist es interessant den engen Zusammenhang zwischen dem Dipolmoment einer Bindung und dem Ausmass des Ionencharakters derselben festzustellen.

Zum Schluss möchte ich Herrn Professor K. F. Herzfeld für wertvolle Hinweise und Herrn Professor Linus Pauling für die zur Verfügungstellung seiner unveröffentlichten Arbeit und klärende Diskussionen danken.

Über Bindungswärmen und Bindungsart organischer Molekülverbindungen.

(3. Mitteilung über zwischenmolekulare Kraftwirkungen[1]).)

Von

Günther Briegleb und Theodor Schachowskoy.

(Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 9. 32.)

Es wird im Zusammenhang mit der Frage nach einer Systematik der bei Molekülverbindungsbildung auftretenden Kräfte und Bindungsarten, die Möglichkeit, Bindungsenergien organischer Molekülverbindungen optisch zu messen, kritisch diskutiert und eine Möglichkeit angegeben, auch mit den allgemein üblicheren, im Gegensatz zu der lichtelektrischen Methode nicht so genauen, absorptionsspektroskopischen Methoden (z. B. nach Scheibe), Dissoziationswärmen an gelösten Molekülverbindungen zu bestimmen, auch wenn diese fast vollständig in ihren Lösungen zerfallen sind. Es wurden die Bindungswärmen der Molekülverbindungen von Trinitrobenzol mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen Benzol, Diphenyl, Naphthalin, Phenanthren und Anthracen bestimmt und aus dem Gang der Bindungswärmen theoretische Rückschlüsse gezogen bezüglich Bindungsart und Mechanismus zwischenmolekularer Kraftwirkungen.

Die Tatsache, dass Moleküle im gasförmigen sowohl als auch im kondensierten Zustand Kräfte aufeinander ausüben, die in den meisten Fällen ganz anderer Natur wie die sogenannten Valenzkräfte sind, wurde bekanntlich recht früh erkannt und gab den Anlass zur Einführung der van der Waalsschen Attraktionskonstanten, die in fruchtbringender Weise die Brücke schlug vom idealen Gaszustand zu dem Zustand realer Gase und kondensierter Systeme. Die Frage nach der Natur der zwischenmolekularen Kräfte konnte jedoch von der Thermodynamik nicht gelöst werden. Erst durch die von Debye entwickelten Vorstellungen über den polaren Aufbau der Moleküle und in letzter Zeit auf Grund einer von London und von Slater gegebenen neuartigen Betrachtungsweise quantenmechanischer Natur fanden Bemühungen in dieser Richtung den gewünschten Erfolg.

[1]) G. Briegleb, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 97. 1931 und **16**, 249. 1931.

Wir haben zu unterscheiden zwischen dem KEESOMschen Richteffekt[1]), dem DEBYEschen Induktionseffekt[2]) und dem Dispersionseffekt von LONDON-EISENSCHITZ[3]) und von SLATER-KIRKWOOD[4]), die stets massgebend für die zwischenmolekularen Kräfte sind, aber je nach der Natur der Molekel in verschiedenem Masse.

Wir haben es uns zur Aufgabe einer bereits mit zwei Arbeiten begonnenen, längeren Untersuchungsreihe gemacht, teils neue Wege anzugeben, teils vorhandenes Material nach solchen Gesichtspunkten zu ordnen, dass es in jedem gegebenen Einzelfalle möglich ist, zwischen den soeben genannten Effekten zu unterscheiden und anzugeben, wann der eine oder andere Effekt überwiegt und wie dies mit typischen, den polaren Aufbau charakterisierenden Konstanten zusammenhängt. Ferner soll uns die Frage nach den für die Zusammenlagerung zu Assoziationskomplexen und Molekülverbindungen massgebenden empfindlichen Bezirken interessieren. In Fällen, wo bei der zwischenmolekularen Wechselwirkung eine gegenseitige Orientierung der Moleküle auftritt, soll ausserdem etwas über die räumliche Konstellation ausgesagt werden.

Im folgenden wird kein prinzipieller Unterschied zwischen den bei mehr oder weniger lose gekoppelten Assoziationskomplexen auftretenden Kräften und den zu stöchiometrisch wohldefinierten Molekülverbindungen führenden, sogenannten Restvalenzen gemacht, indem wir letztere ihrem Wesen nach identisch mit den VAN DER WAALSschen Kräften ansehen und Fälle, die in dieser Hinsicht eine Ausnahme zu bilden scheinen gesondert betrachten. In solchen Fällen handelt es sich um Wechselwirkungen, die eine so tiefgreifende Veränderung der für die Bindung massgebenden Elektronenkonfigurationen bewirken, dass es sich schon um Übergänge zur normalen Hauptvalenz handelt.

So haben wir z. B. in den Verbindungen der Äther- mit Halogenwasserstoffen sehr wahrscheinlich ein Gleichgewicht zwischen Molekülen der Form $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!O \cdots \begin{matrix} H \\ \vdots \\ Hal \end{matrix}$ und solchen der Form $\left[\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!O-H\right]^{\cdot} Hal'$. Eine ausführliche experimentelle Behandlung der Frage nach dem Bindungszustand in Oxoniumverbindungen mit Hilfe von Absorptionsmessungen, RAMAN-Messungen usw. ist in Angriff genommen. Neben

---

[1]) W. A. KEESOM, Physikal. Z. **21**, 178. 1920; **22**, 302. 1921. [2]) P. DEBYE, Physikal. Z. **21**, 178. 1920; **22**, 302. 1921. [3]) F. LONDON, Z. Physik **63**, 245. 1930. Z. physikal. Ch. (B) **11**, 222. 1930. LONDON und R. EISENSCHITZ, Z. Physik **60**, 491. 1930. [4]) J. C. SLATER und J. G. KIRKWOOD, Physic. Rev. (2) **37**, 682. 1931.

den Oxoniumverbindungen sind in diesem Zusammenhang die Aminverbindungen einwertiger Phenole zu nennen, bei denen nachweisbar eine Absättigung der *OH*- und NH_2-Gruppen stattfindet[1]). Hier beobachtet man, dass die Tendenz einer Kuppelung der NH_2- mit der *OH*-Gruppe deutlich konform geht mit einer Zunahme des sauren Charakters der *OH*-Gruppe und der Basizität der NH_2-Gruppe. Es handelt sich also nicht um eine reine Dipolfeldwirkung zwischen *OH* und NH_2, sondern um eine typische Auswirkung der Protonenaffinität des dreiwertigen Stickstoffs, der die Tendenz hat, vom dreiwertigen Zustand in den eines vierwertigen, positiv geladenen Ion überzugehen.

Der Zweck dieser und weiterer, diese Arbeit ergänzende Abhandlungen, soll sein, eine Lücke auszufüllen, die bei einer Betrachtung im obigen Sinne besonders empfindlich zur Geltung kommt; es soll sich darum handeln, unsere bis jetzt sehr mangelhaften Kenntnisse über die Dissoziationswärmen organischer und organisch-anorganischer Molekülverbindungen systematisch zu erweitern. Wir haben in folgender Abhandlung mit der Untersuchung einer wichtigen, vom theoretischen Standpunkte aus besonders interessanten Klasse von organischen Molekülverbindungen begonnen, nämlich mit der Untersuchung von Verbindungen des Trinitrobenzols mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Naphthalin, Diphenyl[2]), Anthracen und Phenanthren).

Während ein Studium der Schmelzdiagramme mit Hilfe der thermischen Analyse oder eine Untersuchung der Löslichkeiten in

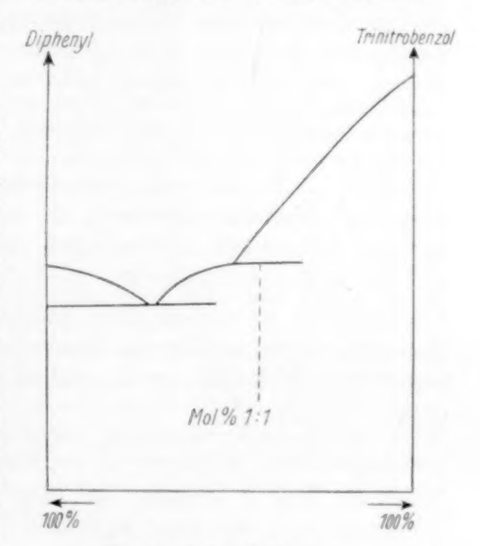


Fig. 1. Schmelzdiagramm Diphenyl-Trinitrobenzol.

[1]) Im Gegensatz zu Verbindungen vom Typus

$HO \cdot C_6H_2 \cdot (NO_2)_3 \cdots C_nH_mNH_2$,

bei denen eine Verknüpfung der NO_2-Gruppen mit dem aromatischen Rest der Stickstoffbase eintritt (vgl. PFEIFFER, Lieb. Ann. **412**, 253. 1917 und Organische Molekülverbindungen, Stuttgart 1927; ferner E. HERTEL und MISCHNAT, Lieb. Ann. **451**, 176. 1926).

[2]) Da wir in der Literatur keine Angaben über die Existenz einer Molekülverbindung Diphenyl-Trinitrobenzol finden konnten, die ausgeprägte Färbung, die beim Zusammenschmelzen der an und für sich farblosen Komponenten auftritt, jedoch auf die Existenz einer solchen hinwies, haben wir ein Zustandsdiagramm aufgenommen, das die Existenz der Verbindung in der Tat ergab (vgl. S. 262).

verschiedenen Lösungsmitteln bei Zusatz einer Komponente der Molekülverbindung nur sehr angenäherten Aufschluss über die Dissoziationsgleichgewichte geben, ermöglichen optische Untersuchungen der Änderung der Absorptionsspektren der Komponenten bei Molekülverbindungsbildung ein in sehr vielen Fällen recht genaues Studium der Dissoziationsgleichgewichte organischer und organisch-anorganischer Molekülverbindungen.

I. Prinzip der im folgenden verwandten optischen Methode zur Ermittelung der Dissoziationswärmen von Molekülverbindungen.

Wir betrachten den einfachen Fall einer Mischung zweier Moleküle A und B, von denen jedes ein charakteristisches Absorptionsspektrum besitzt, in einem Lösungsmittel, das selber in dem fraglichen Absorptionsbereich nicht absorbiert. Falls die Moleküle als weitgehend voneinander unabhängig zu betrachten sind, wird sich der Absorptionskoeffizient einer solchen Lösung nahezu additiv aus den Absorptionskoeffizienten der Komponenten zusammensetzen. Es ist dann

$$\log \frac{J_0}{J} = \varepsilon_{\text{Lösung}}\, d = (k_A \cdot c_A + k_B\, c_B)\, d\,,$$

wobei c_A und c_B die Konzentrationen der Moleküle A und B sind; k ist der molare Absorptionskoeffizient, J_0 die Intensität des einfallenden Lichtes, J die des aus der absorbierenden Schicht ausfallenden Lichtes, d ist die Dicke der absorbierenden Schicht in Zentimeter. Bilden jedoch die Moleküle A und B gemäss der Gleichung $AB = A + B$ eine Verbindung, so wird die Absorption der Lösung nicht mehr eine einfache Additivität zeigen, falls die Molekülverbindungsbildung mit einer Absorptionsbandenverschiebung der Komponenten verbunden ist, was im allgemeinen der Fall ist. Aus der Änderung der Lichtabsorption bei Molekülverbindungsbildung kann auf das Gleichgewicht zwischen A, B und (AB) geschlossen werden. Man hat zwischen dreierlei Fällen zu unterscheiden:

Fall 1. Es lässt sich die absolute molare Lichtabsorption der Molekülverbindung angeben[1]). In diesem Falle ist es dann möglich, aus der Absorption einer einzigen Lösung bestimmter Konzentration auf die Konzentrationen der Verbindungen und ihrer Komponenten Rückschlüsse zu ziehen. Der Extinktionskoeffizient ε einer Lösung einer zum Teil zerfallenen Molekülverbindung, bei der nur die unzerfallenen Moleküle im fraglichen Spektralgebiet absorbieren, ist gegeben durch

$$\varepsilon = k_{AB} \cdot c_{AB} \cdot d = \log \frac{J_0}{J}\,, \tag{1}$$

[1]) Vgl. z. B. F. Weigert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1528. 1916. A. Thiel, A. Dassler und F. Wülfken, Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie **18**, H. 3, 1924. H. v. Halban und L. E. Ebert, Z. physikal. Ch. (A) **112**, 359. 1924. H. Ley und R. Grau, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 1769. 1925.

wobei c_{AB} die Konzentration der unzerfallenen Moleküle in Mol/Liter ist. Aus den bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Gleichgewichtskonstanten K_{I} und K_{II} wird dann die Dissoziationswärme U nach Gleichung (2) bestimmt:

$$U = \frac{4{\cdot}56\,(\log K_{\mathrm{I}} - \log K_{\mathrm{II}})\, T_{\mathrm{I}}\, T_{\mathrm{II}}}{T_{\mathrm{I}} - T_{\mathrm{II}}}. \tag{2}$$

Fall 2. Der absolute molare Absorptionskoeffizient der Molekülverbindung kann nicht gemessen werden, weil in Lösungen immer ein fast vollständiger Zerfall eintritt. Man misst dann die relative Änderung der Extinktion mit der Konzentration. Ist α der Dissoziationsgrad, so gilt für zwei verschiedene Konzentrationen c_1 und c_2 an ursprünglich aufgelöster Molekülverbindung

$$\varepsilon_1 = k \cdot c_1 \cdot (1 - \alpha_1) \quad \text{und} \quad \varepsilon_2 = k \cdot c_2 (1 - \alpha_2)$$

oder da

$$\frac{\alpha_1^2}{1-\alpha_1}\, c_1 = \frac{\alpha_2^2}{1-\alpha_2}\, c_2 = K$$

ist, so folgt

$$\alpha_1 = \frac{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \cdot \frac{c_2}{c_1} - 1}{\sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} - 1} \quad \text{und} \quad K = \frac{\left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\, \frac{c_2}{c_1} - 1\right)^2 \cdot c_1}{\sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} - \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\, \frac{c_2}{c_1} - 1\right)\left(\sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} - 1\right)}. \tag{3}$$

Aus den bei verschiedenen Temperaturen so ermittelten K-Werten wird U nach Gleichung (2) berechnet.

Diese Methode hat den Nachteil grösster Unsicherheit in K und vor allem in U, falls nicht die Messung der Lichtabsorption sehr genau ist (mindestens bis 0·5%)[1]). Bei der von uns angewandten allgemein üblichen spektroskopischen Methode, die die Extinktionskoeffizienten nur mit einer maximalen Genauigkeit von 3% zu ermitteln gestattet, war es von vornherein unstatthaft, diesen Weg der U-Bestimmung einzuschlagen. Dazu kommt noch folgendes: Wie später auf Grund der Messergebnisse noch gezeigt werden soll, ist bei der Ermittlung von Dissoziationswärmen gelöster Molekülverbindungen die Wahl eines sowohl für die Molekülverbindung als für deren Komponenten indifferenten Lösungsmittels von ausschlaggebender Bedeutung! In solchen möglichst indifferenten Lösungsmitteln, z. B. in CCl_4, sind jedoch naturgemäss die hier untersuchten Molekülverbindungen viel weniger löslich als in mehr aktiven Lösungsmitteln, so dass wir auf Lösungen relativ kleiner Konzentration angewiesen waren. Bei den, den grossen Verdünnungen entsprechenden, kleinen Konzentrationen an undissoziierter Molekülverbindung (grosse α-Werte) sind die Unsicherheiten in K und damit in U enorm gross, wie aus Formel (4) und aus Tabelle 1 hervorgeht:

---

[1]) H. v. Halban und E. Zimpelmann, Z. physikal. Ch. (A) **117**, 461. 1925.

Tabelle 1.

$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$	$\frac{c_2}{c_1}$	α	$\varDelta \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1} = 0{\cdot}05$			
			$\varDelta \alpha \cdot 10^2$	$\varDelta K \cdot 10^2$	$\varDelta U \cdot 10^2$	
					$\frac{K_I}{K_{II}} = 1{\cdot}7$	$\frac{K_I}{K_{II}} = 1{\cdot}4$
3·6	0·527	0·99	6·3	687	2580	4070
6·0	0·395	0·94	5·4	95·5	360	565
8·5	0·320	0·90	3·7	40·7	156	246

$$\left.\begin{aligned}
\varDelta \alpha &= \frac{\partial \alpha}{\alpha} = \left(\frac{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\,\frac{c_2}{c_1}}{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\cdot\frac{c_2}{c_1} - 1}\right)\left(\varDelta \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} + \varDelta \frac{c_2}{c_1}\right) - \frac{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}}}{2\left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} - 1\right)} \cdot \varDelta \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \\
\varDelta K &= \frac{\partial K}{K} = \varDelta \alpha \frac{2-\alpha}{1-\alpha} \\
\varDelta U &= \frac{\partial U}{U} = \frac{0{\cdot}434}{\log \frac{K_I}{K_{II}}} (\varDelta_{K_I} + \varDelta_{K_{II}})
\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

$\varDelta \frac{c_2}{c_1}$, $\varDelta \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$, $\varDelta \alpha$, $\varDelta K$ und VU sind die relativen Fehler von $\frac{c_2}{c_1}$, $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$, α, K und von U. Die Indices mit arabischen Ziffern beziehen sich stets auf verschiedene Konzentrationen ($c_1 > c_2$), die Indices mit römischen Zahlen auf verschiedene Temperaturen ($T_I > T_{II}$). In Tabelle 1 sind unter Zugrundelegung eines konstanten relativen Fehlers $\varDelta \frac{c_2}{c_1} = 0{\cdot}005$ (0·5%) und $\varDelta \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = 0{\cdot}05$ (5%) für einige $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$- und $\frac{c_2}{c_1}$-Werte, wie sie bei den von uns untersuchten Lösungen in CCl_4 vorkamen, die Fehler $\varDelta \alpha$, $\varDelta K$ und $\varDelta U$ berechnet. Wie aus der Tabelle 1 zu ersehen ist, sind für die den grossen Verdünnungen entsprechenden grossen α-Werte die maximalen Fehler in U phantastisch gross. Wir sind daher im folgenden anders verfahren:

Fall 3. Wir haben auf die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten verzichtet und haben U direkt aus dem Verhältnis $\frac{\varepsilon_I}{\varepsilon_{II}}$ bei verschiedenen Temperaturen T_I und T_{II} ermittelt. Es ist:

$$\frac{\varepsilon_I}{\varepsilon_{II}} = \frac{(c_{AB})_I}{(c_{AB})_{II}},$$

wo c_{AB} die Konzentration an unzerfallener Molekülverbindung AB bedeutet.

Nach dem Massenwirkungsgesetz ist, indem man $c - c_{AB} = c$ setzt (c_{AB} ist sehr klein gegen c):

$$\ln \frac{K_I}{K_{II}} = \ln \frac{c_I^2 (c_{AB})_{II}}{c_{II}^2 (c_{AB})_I}$$

(c ist die Konzentration an ursprünglich aufgelöster Molekülverbindung).

Also folgt für die Dissoziationswärme U:

$$\left.\begin{aligned} U &= \frac{4{\cdot}56 \log \dfrac{\varepsilon_{II}\, c_I^2}{\varepsilon_I\, c_{II}^2}\, T_I \cdot T_{II}}{T_I - T_{II}} \\ \Delta' U &= \frac{0{\cdot}434}{\log \dfrac{\varepsilon_{II} \cdot c_I^2}{\varepsilon_I \cdot c_{II}^2}} \left(\Delta \frac{\varepsilon_{II}}{\varepsilon_I} + 2\, \Delta \frac{c_I}{c_{II}} \right) . \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

Tabelle 2.

$\frac{\varepsilon_{II}\, c_I^2}{\varepsilon_I\, c_{II}^2}$	$\Delta U \cdot 10^2$
1·2	33
1·4	18
1·7	15

Die für einige $\frac{\varepsilon_{II}\, c_I^2}{\varepsilon_I\, c_{II}^2}$-Werte nach Formel (5) berechneten ΔU sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Ein Vergleich mit der Tabelle 1 ergibt den grossen Vorteil der zweiten Rechenart. Damit ist erreicht, dass die allgemein üblicheren, im Vergleich zur lichtelektrischen Methode nicht so genauen absorptionsspektroskopischen Verfahren ebenfalls für Messungen von Dissoziationswärmen organischer Molekülverbindungen anwendbar sind, vor allem auch, wenn es sich um Messungen an Molekülverbindungen handelt, die in Lösungen sehr weitgehend zerfallen sind. Die in Tabelle 2 angegebenen relativen Fehler sind maximale Fehler; die wirklichen, mittleren Fehler sind in Anbetracht dessen, dass U meist aus mindestens zehn Werten berechnet worden ist, naturgemäss viel kleiner, wie aus den Angaben der Tabellen 3 bis 12 zu ersehen ist.

II. Experimenteller Teil.

A. Darstellung und Reinigung der Substanzen.

Das symmetrische Trinitrobenzol wurde dargestellt durch mehrtägiges Nitrieren des aus Alkohol mehrfach umkristallisierten, nach der Vorschrift von KURBATOW[1]) hergestellten *m*-Dinitrobenzols. Die Reinigung geschah durch mehrfaches Umkristallisieren aus viel Wasser. Der Reinheitsgrad wurde durch Schmelzpunkt und optisch durch Unveränderlichkeit der Absorption kontrolliert.

[1]) KURBATOW, Ann. Physik **176**, 43. 1875.

Die Molekülverbindungen Trinitrobenzol-Anthracen, Naphthalin-Trinitrobenzol und Phenanthren-Trinitrobenzol[1]) wurden aus den äquimolekularen ätherischen Lösungen der durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigten Komponenten erhalten durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels im Exsiccator. Mikroverbrennungen ergaben innerhalb der Fehler die theoretisch zu erwartenden Werte. Die Naphthalinmolekülverbindung wurde in Naphthalinatmosphäre aufbewahrt zur Vermeidung der sonst eintretenden Verwitterung.

Auf die präparative Darstellung der Diphenyl- und Benzolverbindung wurde wegen der Schwierigkeit, die Verbindung im unzersetzten Zustande zu erhalten, verzichtet, daher wurden die zur Messung verwandten Lösungen durch direktes Auflösen der Komponenten hergestellt.

Die zu den Messungen benutzten Lösungsmittel wurden als reinst pro Analyse von Kahlbaum bezogen und gegebenenfalls einer nochmaligen Destillation in einer nur aus Glas bestehenden Apparatur unterworfen.

B. Messungen.

Die Absorptionsmessungen im sichtbaren Teil des Spektrums wurden zum Teil mit dem König-Martenschen Photometer ausgeführt und zum Teil mit Hilfe eines kleinen Zeissschen Glasspektrographen mit Rutherford-Prisma mit starker Dispersion im Sichtbaren (die Wellenlängen sind auf 1 Å genau). Die Eichung geschah mit Hilfe des Eisenspektrums, das auch als Lichtquelle verwandt wurde. Für die Messungen im Ultraviolett diente ein Hilger-Quarzspektrograph mittlerer Grösse. Die spektroskopischen Messungen wurden alle nach der Sektorenmethode ausgeführt unter Benutzung eines Küvettensatzes nach Scheibe in der Ausführung von Zeiss. Bei kleinen Sektorenwinkeln gelangten besonders geschnittene, geeichte Metallsektoren zur Anwendung. Die mit den Lösungen gefüllten Küvetten befanden sich in einem doppelwandigen Heizrohr aus Messing, durch das auf 0·1° temperiertes Wasser aus einem Thermostaten gepumpt wurde und das direkt vor dem Hüfner-Rhombus zusammen mit der Lösungsmittelküvette justiert wurde.

Die thermische Analyse des Systems Diphenyl—Trinitrobenzol geschah in üblicher Weise durch Beobachtung des zeitlichen Ablaufs

---

[1]) Das Phenanthren wurde nach einer von Wense angegebenen Vorschrift von Anthracenbeimengungen gereinigt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **197**, 61. 1886).

der Abkühlung einer geschmolzenen Mischung der Komponenten in Form von Serien und Einzelversuchen bei gleichzeitiger magnetischer Rührung. Das Kupfer-Konstatanthermoelement wurde, da es von der Substanz nicht angegriffen wurde, direkt, ohne Schutzhülle, in die Substanz getaucht. Uns kam es vor allem auf eine Festlegung der Form der Schmelzkurve an unter Verzichtleistung einer genaueren Untersuchung eventueller Umwandlungen usw. in der festen Phase.

C. Messergebnisse.

In Fig. 2 sind die Absorptionskurven von Anthracen (nach V. Henri[1])) von Trinitrobenzol in Tetrachlorkohlenstoff und von Trinitrobenzol in Tetrachlorkohlenstoff bei Zusatz von 0·028 Mol/Liter Anthracen gezeichnet worden. Fig. 3 enthält die Absorptionskurven von Benzol (nach V. Henri[1])), von Trinitrobenzol in Tetrachlorkohlenstoff und in Benzol.

Die Tabellen 3 bis 12 geben die Messergebnisse, auf Grund derer die Dissoziationswärmen der Molekülverbindungen berechnet worden sind. Die in den Tabellen vorkommenden Bezeichnungen haben folgende Bedeutung:

λ = Wellenlängen in Ångströmeinheiten.

ε = Extinktionskoeffizient.

$q = \frac{\varepsilon_{II}}{\varepsilon_{I}}$ = das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen.

q_m = Mittelwert von q.

c = Jeweilige der Messtemperatur entsprechende Konzentration der Lösungen an ursprünglich eingewogener Molekülverbindung in Mol pro Liter.

U = berechnete Dissoziationswärmen.

U_m = Mittelwert der Dissoziationswärmen.

Die jeweiligen Messtemperaturen bzw. Intervalle sind als Zahlenindices an ε und q angegeben worden.

Hinter den Mittelwerten von q sind jeweils die nach Gauss berechneten mittleren Fehler angegeben.

Zu bemerken ist noch, dass wir unsere Untersuchungen mit der Anthracenmolekülverbindung begonnen haben und daher besonderen Wert auf möglichst viele Messungen legten.

---

[1]) V. Henri, „Études de Photochemie".

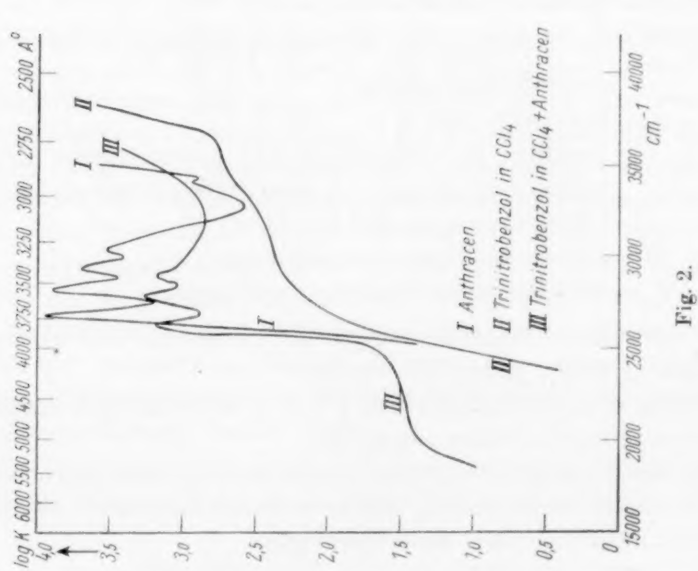

log K
4,0
3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0
6000 5500 5000 4500 4000 3750 3500 3250 3000 2750 2500 Å
15000 20000 25000 30000 35000 40000 cm⁻¹
I Anthracen
II Trinitrobenzol in CCl4
III Trinitrobenzol in CCl4 + Anthracen

Fig. 2.

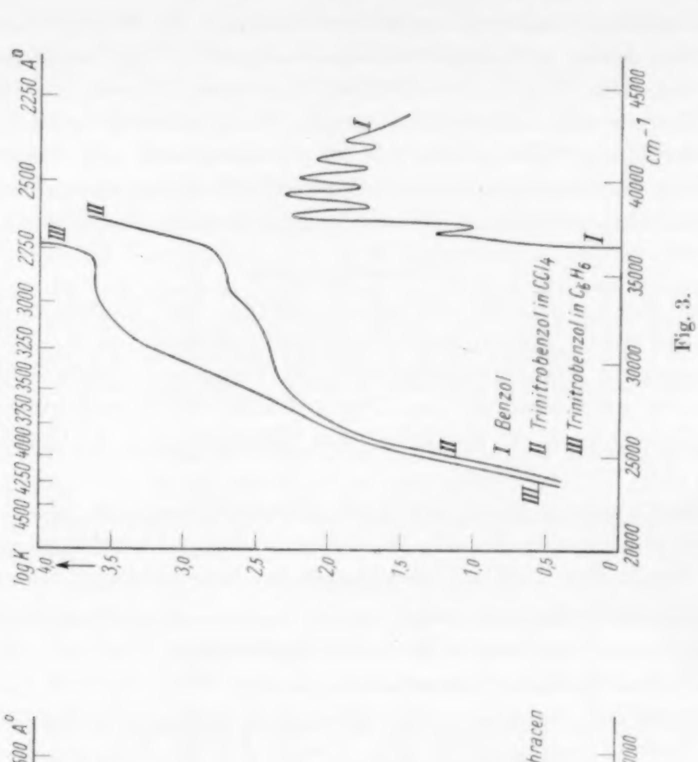

log K
4,0
3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0
4500 4250 4000 3750 3500 3250 3000 2750 2500 2250 Å
20000 25000 30000 35000 40000 45000 cm⁻¹
I Benzol
II Trinitrobenzol in CCl4
III Trinitrobenzol in C6H6

Fig. 3.

Tabelle 3. Anthracen-Trinitrobenzol in CCl_4. Lösung I.

λ	**c = 0·00661** $\varepsilon_{T\,0^\circ}$	**c = 0·00655** $\varepsilon_{7·3^\circ}$	**c = 0·00649** ε_{15°	**c = 0·00639** ε_{25°	$q_{0^\circ-7·3^\circ}$	$q_{0^\circ-15^\circ}$	$q_{0^\circ-25^\circ}$	$q_{7·3^\circ-15^\circ}$	$q_{7·3^\circ-25^\circ}$	$q_{15^\circ-25^\circ}$
4600	—	0·896	—	0·518	—	—	—	—	1·73	—
4700	0·978	0·809	0·607	0·478	1·21	1·60	2·04	1·33	1·69	1·27
4750	—	0·748	0·569	0·444	—	—	—	1·31	1·68	1·28
4800	0·852	0·697	0·523	0·420	1·23	1·63	2·02	1·33	1·66	1·24
4850	—	0·612	0·478	0·396	—	—	—	1·28	1·54	1·20
4900	0·723	0·573	0·434	0·346	1·26	1·66	2·09	1·32	1·69	1·24
4950	—	0·486	0·392	0·312	—	—	—	1·24	1·63	1·26
5000	0·600	0·441	0·343	0·256	1·36	1·75	2·34	1·32	1·72	1·34
5050	—	0·341	0·312	0·213	—	—	—	1·38	1·61	—
5100	0·410	0·310	—	—	1·32	1·64	2·39	—	—	—
5150	—	0·226	0·208	0·126	—	—	—	1·37	1·79	—
				q_m	1·27	1·65	2·17	1·32	1·67	1·26
				M. F.	± 0·03	± 0·03	± 0·08	± 0·02	± 0·02	± 0·02
				U in kcal	4·503	4·813	4·564	5·376	4·282	3·422

Tabelle 4. Anthracen-Trinitrobenzol in CCl_4. Lösung II.

λ	**c = 0·00588** ε_{0}	**c = 0·00581** $\varepsilon_{7·3^\circ}$	**c = 0·00576** ε_{15°	**c = 0·00567** $\varepsilon_{25·2^\circ}$	$q_{0^\circ-7·3^\circ}$	$q_{0^\circ-15^\circ}$	$q_{0^\circ-25·2^\circ}$	$q_{7·3^\circ-15^\circ}$	$q_{7·3^\circ-25·2^\circ}$	$q_{15^\circ-25·2^\circ}$
4600	0·838	0·667	0·545	0·420	1·25	1·54	1·99	—	1·58	1·29
4650	—	—	0·513	0·402	—	—	—	—	—	1·27
4700	0·765	0·610	0·480	0·381	1·25	1·59	2·01	1·29	1·60	1·26
4800	0·672	0·565	0·424	—	1·20	1·58	—	1·33	—	—
4875	—	—	0·373	0·293	—	—	—	—	—	1·27
4900	0·566	0·456	0·354	0·280	1·24	1·59	2·02	1·30	1·62	1·26
4950	—	—	0·295	0·252	—	—	—	—	—	1·17
5000	0·445	0·347	0·247	0·212	1·27	1·80	2·10	1·37	1·63	—
5050	—	0·286	0·207	0·179	—	—	—	1·38	1·59	—
5100	0·301	0·248	0·166	0·151	1·22	1·81	1·99	1·38	1·63	—
5150	—	0·197	0·140	—	—	—	—	1·39	—	—
5175	—	—	0·126	0·101	—	—	—	—	—	1·25
				q_m	1·24	1·65	2·05	1·34	1·61	1·26
				M. F.	± 0·01	± 0·05	± 0·03	± 0·02	± 0·01	± 0·01
				U in kcal	4073	4765	4149	5686	3945	3326

U_m = 4·4 ± 0·2 kcal.

Tabelle 5. Anthracen-Trinitrobenzol in Äther.

λ	**c = 0·00592** $\varepsilon_{0·2°}$	**c = 0·00581** $\varepsilon_{14°}$	q
4860	0·115	0·089	1·29
4840	0·122	0·094	1·28
4820	0·126	0·100	1·26
4800	0·132	0·105	1·26
4780	0·137	0·110	1·24
4760	0·143	0·116	1·23
4740	0·149	0·120	1·24
4720	0·156	0·126	1·34
4700	0·161	0·131	1·23
4680	0·166	0·136	1·22

q_m = 1·25 ± 0·01. U = 2·10 ± 0·12 kcal.

Tabelle 6. Anthracen-Trinitrobenzol in Benzol. Lösung I.

λ	**c = 0·0389** $\varepsilon_{7·4°}$	**c = 0·0385** $\varepsilon_{15·4°}$	**c = 0·0381** $\varepsilon_{25°}$	$q_{7·4°-15·4°}$	$q_{7·4°-25°}$	$q_{15·4°-25°}$
5000	2·170	1·960	—	1·11	—	—
5050	1·802	1·640	1·589	1·10	1·17	1·06
5075	1·726	1·524	1·410	1·13	1·22	1·08
5100	1·541	1·385	1·296	1·11	1·19	1·06
5150	1·244	1·160	1·074	1·10	1·15	1·08
5175	1·138	1·043	0·980	1·09	1·16	1·11
5200	0·967	0·904	0·845	1·07	1·14	1·07
5250	0·800	0·721	0·684	1·11	1·17	1·05
5275	0·700	0·630	0·604	1·11	1·21	1·04
5300	0·617	0·565	0·551	1·09	1·12	1·03
5350	0·470	0·432	0·419	1·09	1·12	1·03
5375	0·432	0·382	0·365	1·12	1·18	1·05
			q_m	1·09	1·16	1·05
			M. F.	± 0·006	± 0·01	± 0·008
			U in kcal	1·280	1·029	0·508

Tabelle 7. Anthracen-Trinitrobenzol in Benzol. Lösung II.

λ	**c = 0·0205** $\varepsilon_{7·4°}$	**c = 0·0203** $\varepsilon_{15°}$	**c = 0·0201** $\varepsilon_{25°}$	$q_{7·4°-15°}$	$q_{7·4°-25°}$	$q_{15°-25°}$
5000	0·593	0·566	0·511	1·04	1·16	1·10
5050	0·495	0·477	0·436	1·04	1·13	1·09
5075	0·479	0·447	0·403	1·07	1·19	1·10
5100	0·451	0·412	0·368	1·09	1·23	1·12
5150	0·365	0·340	0·306	1·07	1·19	1·11
5175	0·323	0·310	0·278	1·04	1·16	1·11
5200	0·300	0·273	0·246	1·09	1·22	1·11
5275	0·203	0·193	0·175	1·05	1·15	1·10
5300	0·179	0·174	0·161	1·03	1·11	1·08
			q_m	1·05	1·17	1·10
			M. F.	± 0,008	± 0·013	± 0·004
			U in kcal	0·599	1·133	1·332

U_m = 0·98 ± 0·15 kcal.

Tabelle 8. Phenanthren-Trinitrobenzol in CCl_4.

λ	$c = 0·01014$ $\varepsilon_{12·4°}$	$c = 0·00990$ $\varepsilon_{37·6°}$	q
4490	0·150	0·079	1·90
4480	0·160	0·085	1·88
4470	0·169	0·091	1·85
4460	0·180	0·097	1·86
4450	0·190	0·105	1·81
4440	0·205	0·113	1·81
4430	0·211	0·120	1·75
4420	0·220	0·125	1·76

$q_m = 1·82 \pm 0·02$. $U_m = 4·0 \pm 0·08$ kcal.

Tabelle 9. Naphthalin-Trinitrobenzol in CCl_4.

λ	$c = 0·0191$ $\varepsilon_{13·7°}$	$c = 0·0189$ $\varepsilon_{22·4°}$	$c = 0·0187$ $\varepsilon_{36·9°}$	$q_{13·7°-22·4°}$	$q_{13·7°-36·9°}$	$q_{22·4°-36·9°}$
4320	0·155	0·127	—	1·22	—	—
4310	0·166	0·136	—	1·22	—	—
4300	0·178	0·146	0·105	1·22	1·69	1·39
4290	0·189	0·155	0·114	1·22	1·66	1·36
4280	0·200	0·164	0·123	1·22	1·63	1·33
4270	0·212	0·174	0·131	1·22	1·62	1·33
4260	0·224	0·184	0·140	1·22	1·60	1·31
4250	0·238	0·194	0·150	1·23	1·59	1·29
4240	0·250	0·204	0·156	1·22	1·60	1·37
4230	0·263	0·214	0·166	1·23	1·62	1·37
			q_m	1·22	1·62	1·34
			M. F.	± 0·00	± 0·01	± 0·02
			U in kcal	3·424	3·515	3·407

$U_m = 3·45 \pm 0·03$ kcal.

Tabelle 10. Naphthalin-Trinitrobenzol in Äther.

λ	$c = 0·0192$ $\varepsilon_{0·2°}$	$c = 0·0188$ $\varepsilon_{14·4°}$	q
4250	0·090	0·077	1·17
4240	0·103	0·089	1·16
4230	0·116	0·100	1·16
4220	0·129	0·114	1·13
4210	0·142	0·125	1·14
4200	0·155	0·138	1·12
4190	0·168	0·150	1·12
4180	0·184	0·163	1·13

$q_m = 1·14 \pm 0·007$. $U = 0·99 \pm 0·12$ kcal.

Tabelle 11. Naphthalin-Trinitrobenzol in Benzol.

λ	$c = 0.0441$ $\varepsilon_{22.4^\circ}$	$c = 0.0432$ $\varepsilon_{35.9^\circ}$	q
4420	0.112	0.092	1.22
4410	0.122	0.100	1.22
4400	0.132	0.110	1.20
4390	0.141	0.119	1.18
4380	0.152	0.129	1.18
4370	0.164	0.139	1.18
4350	0.188	0.160	1.17
4320	0.236	0.198	1.19
4280	0.319	0.264	1.21

$q_m = 1.19 \pm 0.006$. $U = 1.90 \pm 0.14$ kcal.

Tabelle 12. Diphenyl-Trinitrobenzol in CCl_4.

λ	$\varepsilon_{13.7^\circ}$	$\varepsilon_{36.9^\circ}$	q
4280	0.065	0.053	1.22
4270	0.070	0.056	1.25
4260	0.076	0.061	1.27
4250	0.081	0.065	1.27
4240	0.089	0.071	1.28
4230	0.095	0.076	1.25
4220	0.103	0.084	1.23
4210	0.112	0.092	1.22

	$T = 13.7^\circ$	$T = 36.9^\circ$
$c_{\text{Trinitrob}}$ . .	0.01022	0.0100
c_{Diphenyl} . .	0.2343	0.2294

$q_m = 1.25 \pm 0.008$. $U = 1.40 \pm 0.07$ kcal.

III. Diskussion der Versuchsergebnisse.

a) Absorptionsbandenverschiebung bei Molekülverbindungsbildung.

In Fig. 1 ist das Absorptionsspektrum von Anthracen und von Trinitrobenzol in Tetrachlorkohlenstoff gezeichnet worden. In einer Mischung von Trinitrobenzol und Anthracen in einem indifferenten Lösungsmittel müsste in einem Gebiet, wo Trinitrobenzol und Anthracen absorbieren, eine additive Überlagerung der Absorption eintreten, falls Trinitrobenzol und Anthracen nicht miteinander reagieren. Dass dieses jedoch der Fall ist geht aus Kurve III Fig. 1 hervor, die die Absorption einer 0.01 norm. Lösung von Trinitrobenzol in CCl_4 bei Gegenwart von 0.028 Mol/Liter Anthracen darstellt. Es tritt in den Gebieten $\nu' < 23000$, in denen weder Trinitrobenzol noch Anthracen absorbieren, eine neue Bande auf, die für die Farbe der Molekülverbindung verantwortlich ist und die für die folgenden Messungen die Grundlage gibt. In Fig. 2 sind noch die Absorptionskurven von

Benzol, Trinitrobenzol in Tetrachlorkohlenstoff und in Benzol gezeichnet worden. Auch hier ist der Einfluss einer Molekülbildung deutlich feststellbar auf Grund der Verschiedenheit der Kurve II und III in einem Gebiet, in dem Benzol praktisch noch nicht absorbiert. Die anderen von uns untersuchten Molekülverbindungen verhalten sich entsprechend wie Anthracen-Trinitrobenzol. Sie haben alle im Gegensatz zu ihren Komponenten eine charakteristische Bande im sichtbaren Spektrum.

b) Lösungsmitteleinfluss.

Bevor wir dazu übergehen, aus den in Lösungen gemessenen Dissoziationswärmen theoretische Schlüsse zu ziehen, ist es von grösster Wichtigkeit, sich darüber Klarheit zu verschaffen, inwieweit das Lösungsmittel bei der von uns angewandten Methode die Grösse der Dissoziationswärmen beeinflusst. Wie aus den in Tabelle 13 zusammengestellten U-Werten der Naphthalin- und Anthracenmolekülverbindung in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Äther hervorgeht, ist der Lösungsmitteleinfluss recht beträchtlich.

Tabelle 13.

Lösungsmittel	Dissoziationswärme in kcal	
	Anthracen-Trinitrobenzol	Naphthalin-Trinitrobenzol
Tetrachlorkohlenstoff . . .	4·4	3·4
Äther	2·1	1·0
Benzol	1·0	1·9

Das gänzlich anomale Verhalten in Benzollösungen nimmt uns nicht Wunder, da wir ja wissen, dass Trinitrobenzol mit Benzol eine Verbindung eingeht, so dass eine Berechnung der Dissoziationswärmen nach Formel (5) unstatthaft ist.

Unter der Annahme, dass in einer Lösung von Anthracen-Trinitrobenzol in Benzol neben Molekülen Anthracen-Trinitrobenzol im Verhältnis 1:1 sich ausserdem Moleküle Trinitrobenzol-Benzol im Verhältnis 1:1 bilden entsprechend der Zusammenssetzung im kristallisierten Zustande, ergibt sich folgender Ausdruck für den nach Formel (5) berechneten Wert U.

$$U = U_{AT} - U_{BT} - \frac{4{\cdot}57\, T_T\, T_{II}}{T_T - T_{II}} \log \frac{(c_{BT})_{I}\,(c_B)_{II}\, c_{II}}{(c_{BT})_{II}\,(c_B)_{I}\, c_{I}} = U_{AT} - U_{BT} - R.$$

U_{AT} und U_{BT} sind die Dissoziationswärmen der Anthracen- und Benzolmolekülverbindung, c_{BT} ist die Konzentration an undissoziierter Benzolmolekülverbindung, c_B die Konzentration von Benzol und c die

Konzentration an ursprünglich in Benzol aufgelöster Molekülverbindung AT. Der nach Formel (5) berechnete U-Wert ergibt sich also als Differenz der Dissoziationswärmen U_{AT} und U_{BT} vermindert um ein restliches Glied R. Setzt man $U_{BT} \sim 0{\cdot}5$ (vgl. S. 273, Anm. 4), so ergibt sich R im Fall Anthracen zu etwa 3 und im Fall Naphthalin zu etwa 1, d. h. es wird R um so kleiner je kleiner die Dissoziationsenergie der in Benzol gelösten Verbindung ist, was qualitativ durchaus plausibel erscheint, da das Gleichgewicht $AT \rightleftarrows A + T$ stärker temperaturabhängig ist als das Gleichgewicht $BT \rightleftarrows B + T$ [1]).

Lösungsmittel, die mit einem Bestandteil der gelösten Molekülverbindung eine Verbindung eingehen, sind für Untersuchungen der vorliegenden Art unbrauchbar.

Im Falle Benzol haben wir eine besonders grosse Affinität des Trinitrobenzols zum Lösungsmittelmolekül, wie sich aus der Existenz einer isolierbaren Molekülverbindung ergibt und dementsprechend ein völliges Versagen der Methode. Geht man zu Lösungsmitteln über, die keine Molekülverbindung mit Trinitrobenzol bilden, so wird man von vornherein keine so grossen Anomalien zu erwarten haben; und zwar können wir sagen, dass der Einfluss des Lösungsmittels, d. h. die Unterschiede zwischen den in Lösungen und im Gaszustand gemessenen Dissoziationswärmen organischer Molekülverbindungen um so geringer sein werden, je geringere Affinität die Molekülverbindungen und deren Komponenten zu den Lösungsmittelmolekülen haben. Dieses geht sehr schön aus der Zunahme der Dissoziationswärmen beim Übergang von ätherischen Lösungen zu Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff hervor. Diese Zunahme entspricht einer Abnahme der Löslichkeit sowohl der Molekülverbindung als deren Komponenten (Abnahme der Affinität zu den Lösungsmittelmolekülen). Das idealste Lösungsmittel wäre entsprechend den an Absorptionsspektren gasförmiger und gelöster Moleküle gemachten Erfahrungen Heptan. Jedoch sind, wie zu erwarten, die von uns untersuchten Verbindungen in Heptan praktisch unlöslich. Die in Tetrachlorkohlenstoff gemessenen Dissoziationswärmen sind daher cet. par. alle im Vergleich zum Gaszustand zu klein. Jedoch ist auf alle Fälle der Gang der Dissoziationswärmen im selben Lösungsmittel, auf den es hier vor allem ankommt, reell. Ein Vergleich von Dissoziationswärmen homologer Ver-

[1]) Die Tatsache, dass R so gross ist, lässt darauf schliessen, das c_{BT} relativ gross ist. Es besteht andererseits wohl auch die Möglichkeit, dass bei dem grossen Überschuss von Benzol keine so stöchiometrisch einfachen Verhältnisse vorliegen.

bindungen ist nur statthaft, wenn die Messungen im selben Lösungsmittel ausgeführt wurden und wenn das Lösungsmittel mit den Komponenten der Molekülverbindung keine Verbindungen bildet[1]).

c) Über die Natur der Dissoziationsgleichgewichte der Molekülverbindungen in ihren Lösungen.

Wir machen bei allen unseren Betrachtungen die plausible Annahme, dass Moleküle, die im festen, isolierten Zustande das stöchiometrische Verhältnis 1:1 haben, in ihren verdünnten Lösungen nach dem Schema $AB \rightleftarrows A + B$ zerfallen. Dass dies der Fall ist, geht aus den am Beispiel Anthracen-Trinitrobenzol berechneten Werten $\frac{c_2^2}{c_1^2}$ und $\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}$ der Tabelle 14 hervor. Wie bei Gültigkeit des obigen Zerfallsschemas zu erwarten war, ist innerhalb der Versuchsfehler $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{c_1^2}{c_2^2}$.

Tabelle 14.

λ	$\frac{c_2^2}{c_1^2} = 0.791$ $\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}$	$\frac{c_3^2}{c_2^2} = 0.398$ $\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2}$
4700	0·782	0·396
4800	0·789	0·386
4900	0·783	0·385

d) Dissoziationswärmen und Bindungsart.

Wenn es sich darum handelt, über die Stärke und Art der zwischenmolekularen Kraftwirkung in Abhängigkeit vom polaren Aufbau der Moleküle etwas auszusagen, so empfiehlt sich folgende Einteilung, wie bereits in einer früheren Arbeit ausgeführt wurde.

A. Moleküle mit dem resultierenden Gesamtmoment Null.

Bei diesen müssen wir ausserdem unterscheiden zwischen

a) Molekülen, die keine polaren Gruppen haben[2]) und

b) solchen Molekülen, die polare Gruppen haben, die sich aber zum Gesamtmoment Null addieren.

[1]) Bezüglich des Einflusses des Lösungsmittels vgl. die Arbeiten von St. Goldschmidt und J. Bader über Dissoziationswärmen von Radikalen in verschiedenen Lösungsmitteln (Lieb. Ann. **473**, 137. 1929), wobei zu bemerken ist, dass die Radikale eine besonders ausgeprägte Tendenz haben, sich an Lösungsmittelmoleküle anzulagern. Die Dissoziationsgleichgewichte wurden titrimetrisch bestimmt.

[2]) Gruppen mit Gruppenmomenten $< 0{\cdot}4$.

B. Moleküle mit einem resultierenden Moment.

Es können sowohl die Moleküle einer der vier Gruppen untereinander als auch solche verschiedener Gruppen untereinander zu Verbindungen bzw. Assoziationskomplexen zusammentreten. Wir haben bei Molekülassoziation bzw. Molekülverbindungsbildung folgende Bindungsmöglichkeiten:

1. Es lagern sich dipollose Moleküle mit Kräften zusammen, die abhängig sind von der Polarisierbarkeit der Moleküle und zu einem gewissen Grade von deren räumlichen Anisotropie. Es konnte am Beispiel des Schwefelkohlenstoffs, Benzols, Naphthalins usw. gezeigt werden, dass sich die Moleküle mit den Achsen grösster Polarisierbarkeit zusammenlagern[1]). Dieses ist zu verstehen, wenn man davon ausgeht, dass es sich bei den von uns untersuchten grösseren, dipollosen Molekülen um analoge Kräfte handelt, wie sie von London-Eisenschitz und Slater an Edelgasen und einfachen dipollosen Molekülen behandelt worden sind. Es handelt sich um Störungen der kurzperiodischen Bewegungen der für die Bindung innerhalb des Moleküls massgebenden Elektronenkonfigurationen. Diese Störungen sind derart, dass es summarisch zu einer Anziehung kommt. Die Kräfte sind stark abhängig vom Abstand der sich störenden Systeme. Man kann sich daher vorstellen, dass bei einer Zusammenlagerung grösserer dipolloser Moleküle (z. B. Naphthalin oder Anthracen) eine Konfiguration im Mittel bevorzugt wird, bei der die sich beeinflussenden und die Bindung bewirkenden Elektronensysteme möglichst dicht beieinanderliegen können, was in bester Übereinstimmung mit unseren experimentellen Befunden wäre. Eine solche Konfiguration würde ein Minimum an potentieller Energie darstellen.

2. Moleküle mit polaren Gruppen, deren Gesamtmoment Null oder auch verschieden von Null ist, lagern sich unabhängig von ihrem Gesamtmoment mit den grössten Partialmomenten zusammen.

3. Ein oder mehrere Momente des einen Moleküls verbinden sich unter Aufpolarisierung einer polarisierbaren Gruppe des anderen Moleküls mit diesem, unabhängig davon, ob das zweite Molekül polare Gruppen enthält oder nicht[2]).

Um solche Art Bindung handelt es sich wahrscheinlich bei den in dieser Arbeit untersuchten Molekülverbindungen, worauf bereits in

[1]) G. Briegleb, loc. cit. [2]) Wir müssen schliesslich auch die Möglichkeit beachten, dass sich Moleküle mit polaren Gruppen mit Dispersionskräften zusammenlagern, wobei dann das Gesamt- oder Partialmoment keine Rolle spielt.

einer vorhergehenden Arbeit hingewiesen wurde [1]). Die von uns gemessenen Dissoziationswärmen der Molekülverbindungen von Trinitrobenzol mit aromatischen Kohlenwasserstoffen sollen, soweit zunächst das geringe Material ausreicht, einige nähere Angaben über die Abhängigkeit der Bindung vom Bau des Kohlenwasserstoffs ermöglichen.

Zunächst ist es zur Beurteilung des Bindungsmechanismus von Wichtigkeit zu entscheiden, ob bei der induktiven Bindung nur eine oder alle NO_2-Gruppen gleichmässig verantwortlich zu machen sind. Ein Vergleich der Bindungsenergien, z. B. von Trinitrobenzol-Acenaphthen und Dinitrobenzol-Acenaphthen (Tabelle 15) und die Tatsache, dass Nitrobenzol mit den von uns untersuchten Kohlenwasserstoffen keine isolierbaren Molekülverbindungen eingeht, führt zu folgendem Resultat:

1. Das resultierende Gesamtmoment des Nitromoleküls spielt keine massgebende Rolle, denn sonst wäre der Abfall der Dissoziationswärmen von Trinitrobenzol über Dinitrobenzol zu Nitrobenzol trotz zunehmenden Moments nicht zu verstehen.

2. Die Bindung wird auch nicht durch das Partialmoment einer Nitrogruppe allein sondern durch die Gesamtheit aller Nitrogruppen bewirkt.

Tabelle 15.

Verbindung	U [2])
Acenaphten-*s*-Trinitrobenzol . .	2450
„ *m*-Dinitrobenzol . .	1350

Was den Einfluss der Natur des Kohlenwasserstoffrestes auf die Bindungsenergie der Molekülverbindung anbetrifft, so muss naturgemäss eine Proportionalität zwischen Bindungsenergie und Polarisierbarkeit des Kohlenwasserstoffs zu erwarten sein. Dies ist in der Tat der Fall, wie aus dem konformen Ansteigen der Dissoziationswärmen mit der mittleren Polarisierbarkeit hervorgeht (Tabelle 16) [3]) [4]).

[1]) Dipolmomentmessungen, die die Existenz eines induzierten Moments beweisen können, sind bereits in Angriff genommen. [2]) Nach Halban, loc. cit. [3]) Die mittlere Polarisierbarkeit α ist definiert durch $\alpha = \frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{3}{4\pi N} = \frac{\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3}{3}$, n ist der Brechungskoeffizient, N die Zahl der Moleküle pro Mol, α_1, α_2 und α_3 die Polarisierbarkeiten in drei verschiedenen Raumrichtungen (vgl. z. B. G. Briegleb und K. L. Wolf, Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie **21**, H. 3, 1931). [4]) Die Dissoziationswärme von Benzol $\cdot < 0{\cdot}5$ kcal ergibt sich aus der Tatsache, dass wir in einem Temperaturintervall von etwa 30° in einem Spektralgebiet zwischen $\nu' = 35000$ und 28000 keine Temperaturabhängigkeit der Lichtabsorption gefunden haben, obwohl wir eine Änderung von etwa 5%, die einer Dissoziationswärme von etwa 0·5 kcal entspräche, noch hätten feststellen können.

Tabelle 16.

Molekülverbindung	U	$\bar{\alpha} \cdot 10^{25}$	$\alpha_{max} \cdot 10^{25}$
Anthracen-*s*-Trinitrobenzol . . .	4·4	308	$\alpha_{max} >$ bei Naphtalin[1]
Phenanthren-Trinitrobenzol . .	4·0	264	—
Naphtalin-Trinitrobenzol	3·4	182	538
Diphenyl-Trinitrobenzol	1·4	213	297
Benzol-Trinitrobenzol	$<$ 0·5	104	117

Eine Ausnahme bildet Diphenyl, was theoretisch von massgebender Wichtigkeit ist. Die Tatsache, dass Diphenyl trotz nahezu gleicher mittleren Polarisierbarkeit eine kleinere Dissoziationsenergie als Naphthalin aufweist, hat eine zweifache Ursache:

1. Berechnet man überschlagsmässig die potentielle Energie aller drei Nitrogruppen mit den im Kohlenwasserstoffmolekül induzierten Momenten, so kommt man zu dem Ergebnis, dass eine Konstellation, bei der maximale Beträge der im Kohlenwasserstoff induzierten Momente in die Richtung der grössten Polarisierbarkeit fallen, im Mittel vor anderen Konstellationen bevorzugt sein wird[2]).

Wir dürfen daher bei einem Vergleich der Dissoziationswärmen von Diphenyl- und Naphthalin-Trinitrobenzol nicht die mittlere Polarisierbarkeit heranziehen sondern die maximale Polarisierbarkeit. Wie aber aus den α_{max} der Tabelle 16 zu ersehen ist, hat Diphenyl (infolge der freien Drehbarkeit der beiden Benzolkerne) ein viel kleineres α_{max} als Naphthalin, wodurch also der Abfall der Dissoziationswärmen erklärlich ist.

---

[1]) Vgl. G. Briegleb, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 249. 1932. Die Angabe Tabelle 16 beziehen sich auf $\lambda = 546\ \mu\mu$. [2]) Man macht sich dies modellmässig am besten an zwei Molekülen, z. B. der folgenden Form klar: I α_{min} α_{max} II

I sei ein polarisierbares Molekül mit α_{max} und α_{min} als Richtung grösster und kleinster Polarisierbarkeit. II sei ein Dipolmolekül. Es ist dann eine Konstellation A vor einer solchen B energetisch bevorzugt. A B

Über die Richtung der grössten Polarisierbarkeit in den Molekülen Benzol, Diphenyl usw. vgl. G. Briegleb, loc. cit.

2. Für die Bindungsenergie zweier durch induktive Wechselwirkung gekoppelter Moleküle ist es ausserdem von ausschlaggebender Bedeutung, ob die an einer Stelle des Moleküls angreifende Induktion sich durch das ganze Molekül fortpflanzt oder nicht. Da beim Naphthalin eine innigere Verknüpfung der beiden Benzolkerne als beim Diphenyl vorliegt und infolgedessen die Induktion von einem Kern zum anderen ungestörter zur Auswirkung kommen kann, ist eine grössere Bindungsenergie mit dem induzierenden Trinitrobenzolmolekül zu erwarten.

Wir halten sowohl vom Standpunkt der Katalyse als auch vom Standpunkt der Theorie der zwischenmolekularen Kraftwirkungen die Frage, in welchem Masse eine an einer Stelle des Moleküls angreifende induktive Störung sich durch das ganze Molekül fortpflanzt, von so grosser Wichtigkeit, dass wir uns die Behandlung dieses Problems zur Aufgabe einer weiteren Arbeit gemacht haben. Wir wollen nur hier schon an einem Beispiel unsere Problemstellung etwas näher beleuchten.

Nach den Erfahrungen, die R. Kuhn[1]) an den Diphenyl-Polyenen gemacht hat bezüglich ihrer Fähigkeit, z. B. mit Trinitrobenzol Molekülverbindungen zu geben, liegen die Verhältnisse folgendermassen. Moleküle der Art I, Tabelle 17, und alle Dibenzylpolyene (z. B. Dibenzyläthylen II) geben keine stabilen Molekülverbindungen mit Trinitrobenzol. Geht man dagegen zu Molekülen über, die in unmittelbarer Nachbarschaft zum Benzolkern eine Doppelbindung enthalten, so bilden sich Molekülverbindungen im Verhältnis 1:2 (z. B. Diphenyl-

Tabelle 17.

Verbindung		Formel
	I	$C_6H_5-CH_2-CH_2 \cdots\cdots CH_2-CH_2-C_6H_5$
Dibenzyläthylen	II	$C_6H_5-CH_2-CH = CH-CH_2-C_6H_5$
Diphenylhexadien 1·5 .	III	$C_6H_5-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-C_6H_5$
Diphenylhexatrien . . .	IV	$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$

[1]) R. Kuhn und A. Winterstein, Helv. chim. Acta **11**, 144. 1928.

hexadien 1·5 III und Diphenylhexatrien IV usw.). Aus diesem Befund müssen folgende Schlüsse gezogen werden.

1. Aus der Tatsache, dass sich stets nur Verbindungen im Verhältnis 1:1 bilden, muss gefolgert werden, dass eine Anlagerung des Trinitrobenzols an die Benzolkerne erfolgt.

2. Aus dem Einfluss der Doppelbindung lässt sich andererseits schliessen, dass eine Induktion am Benzolkern allein nicht ausreicht, sondern dass eine Induktionsübertragung vom Benzol auf eine Doppelbindung stattfinden muss. Eine solche Übertragung ist jedoch nur möglich, wenn die Doppelbindung unmittelbar am Benzolkern haftet, d. h. eine Induktion kann sich durch eine $-C=C$-Bindung viel ungestörter fortpflanzen als durch eine $C-C$-Bindung[1]). Eine besonders starke Wirkung haben wir bei konjugierten Doppelbindungen in unmittelbarer Nachbarschaft zu den Benzolkernen zu erwarten (Diphenylhexatrien IV).

Zusammenfassung.

1. Es wird im Zusammenhang mit der Frage nach einer Systematik der bei Molekülverbindungsbildung auftretenden Kräfte und Bindungsarten auf die Bedeutung einer umfassenden und systematischen Kenntnis von Bindungsenergien von Molekülverbindungen hingewiesen.

2. Zur Messung von Bindungsenergien organischer Molekülverbindungen eignen sich vorzüglich optische Methoden. Es werden die Möglichkeiten, Dissoziationswärmen gelöster Molekülverbindungen optisch zu messen, kritisch diskutiert und ein Weg angegeben, der es gestattet, auch mit den allgemein üblicheren, im Gegensatz zu der lichtelektrischen Methode nicht so genauen, absorptionsspektroskopischen Methoden (nach SCHEIBE) Dissoziationswärmen gelöster Molekülverbindungen zu bestimmen, auch wenn diese fast vollständig in ihren Lösungen zerfallen sind.

3. Es wurden die Extinktionskoeffizienten der Molekülverbindungen Trinitrobenzol-Diphenyl-Naphthalin-Phenanthren und Anthracen in einem Spektralgebiet, in welchem die Komponenten der Verbindungen nicht absorbieren, bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen. Aus der Temperaturabhängigkeit wurden die Dissoziationswärmen U bestimmt. Es

[1]) Vgl. L. WOLF, G. BRIEGLEB und H. A. STUART, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 175. 1932.

konnten auf Grund des Verlaufs der U-Werte in der homologen Reihe der Kohlenwasserstoffe und aus der Abhängigkeit der gemessenen Dissoziationswärmen vom Lösungsmittel folgende Schlüsse gezogen werden.

a) Die Messungen der beschriebenen Art haben nur einen Sinn in möglichst indifferenten Lösungsmitteln, die keine bemerkenswerte Affinität zu den Komponenten der Molekülverbindung haben. Ein Vergleich der Dissoziationswärmen verschiedener homologer Moleküle ist nur statthaft, wenn die Messungen im selben Lösungsmittel ausgeführt wurden.

b) Ein Vergleich der Dissoziationswärmen von Molekülverbindungen mit Nitro-Dinitro- und *s*-Trinitrobenzol ergab, dass das resultierende Dipolmoment des Nitromoleküls keine massgebende Rolle spielt. Die Bindung des Trinitrobenzols mit aromatischen Kohlenwasserstoffen geschieht auch nicht durch eine Nitrogruppe allein, sondern durch die Gesamtheit der Feldwirkung aller Nitrogruppen.

c) Die Zusammenlagerung des Trinitrobenzols mit aromatischen Kohlenwasserstoffen erfolgt unter Bevorzugung einer mittleren Konstellation, bei der maximale Beträge der im Kohlenwasserstoff induzierten Momente in die Richtung der grössten Polarisierbarkeit fallen.

d) Wie nach c) zu erwarten, ist der Abfall der Bindungsenergien in der Reihenfolge Anthracen, Phenanthren, Naphthalin, Diphenyl, Benzol in Übereinstimmung mit einer Abnahme der maximalen Polarisierbarkeit, wie sie aus den elektrooptischen KERR-Konstanten berechnet werden können.

4. Zum Schluss wird die Bedeutung der Frage, in welchem Masse eine an einer Stelle des Moleküls angreifende induktive Störung sich durch das ganze Molekül fortpflanzt, an Hand der von R. KUHN an den Polyenenverbindungen gemachten Erfahrungen erläutert.

Herrn Prof. BREDIG danken wir für sein entgegenkommendes Interesse und für die Beschaffung von Mitteln. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die dem einen von uns durch Gewährung eines Forschungsstipendiums vorliegende Untersuchung ermöglichte, sowie der Karlsruher Hochschulvereinigung für bereitgestellte Mittel sei auch an dieser Stelle auf das verbindlichste gedankt.

Über die Untersuchung mikroskopischer Kristalle mit Röntgenstrahlen.

III. Mitteilung[1]): Das Mikroröntgengoniometer.

Von

O. Kratky und **K. Eckling.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 9. 32.)

Es wird eine Kamera beschrieben, welche Strukturbestimmungen an mikroskopisch kleinen Kristallen bei Expositionszeiten von der bei makroskopischen Kristallen üblichen Grössenordnung ermöglicht.

Die Durchführung einer Kristallstrukturanalyse mittels Röntgenstrahlen war bisher — von besonders einfachen Fällen abgesehen — an das Vorliegen von gut ausgebildeten makroskopischen Kristallen gebunden. Wohl ist es unter Anwendung der üblichen Methoden grundsätzlich möglich, von mikroskopischen Kristallen bis zu bestimmten Kleinheitsgraden herab Röntgenaufnahmen zu erhalten, doch ergeben sich sehr hohe Belichtungszeiten, welche wohl in erster Linie die Forscher bisher stets davon abgehalten haben, in solchen Fällen Untersuchungen vorzunehmen. Vorangegangene Arbeiten, sowie die vorliegende, sollten nun dem Zweck dienen, einen Apparat für Mikrostrukturbestimmungen zu entwickeln, der genügend rasches und genaues Arbeiten ermöglicht, zudem handlich und einfach in der Bedienung ist und keine zu hohen Anschaffungskosten erfordert. Erst wenn dieses Ziel erreicht ist, darf man hoffen, der Strukturanalyse praktisch neue Gebiete erschlossen zu haben. Darüber hinaus sollten mikroskopische Objekte jeder Art der Untersuchung zugänglich gemacht werden[2]).

Vor längerem[1]) wurden die Massnahmen dargelegt, die eine genügende Herabsetzung der Belichtungszeit für Kristalle bis zu einigen Mikronen linear bewirken. Ebenso liessen sich Verfahren finden[3]), die erhaltenen Konvergenzaufnahmen eindeutig zu indizieren. Infolge

---

[1]) I. Mitteilung: O. Kratky, Z. Krist. **73**, 567. 1930. II. Mitteilung: O. Kratky, Z. Krist. **76**, 261. 1930. Es wird öfters auf diese Arbeit Bezug genommen, zur Abkürzung wird nur die mit Stern versehene Seitenzahl bzw. Nummer der Figur zitiert.
[2]) K. Eckling und O. Kratky, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 368. 1930. [3]) O. Kratky, Z. Krist. **76**, 517. 1931. Seitenzahlen dieser Arbeit werden mit zwei Sternen bezeichnet.

Fehlens einer geeigneten Justierungsvorrichtung war es aber unmöglich, den Kristall in der beschriebenen Kamera in jede gewünschte Lage zu bringen, so dass nicht alle zur Raumgruppenbestimmung notwendigen Aufnahmen gemacht werden konnten. Die Konstruktion eines Mikroröntgengoniometers behebt diesen Mangel und gewährleistet zugleich eine bequeme Handhabung. Da sich an bekannten Substanzen zeigen liess, dass die erreichte Genauigkeit den normalen Anforderungen entspricht, kann das gesetzte Ziel jetzt als erreicht gelten.

Konvergenzwinkel, Blendenlänge und Filmabstand.

Die beiden wesentlichen Massnahmen zur Herabsetzung der Belichtungszeit: konvergentes Primärstrahlbündel und extrem kleiner Filmabstand, sollen im Hinblick auf die bestehenden Anforderungen neu diskutiert werden.

Früher wurde der praktisch maximal erreichbare Konvergenzwinkel von 30° angewendet. Die Kamera eignet sich für die Bestimmung einzelner Translationsperioden an Kristallen[1]) recht gut, doch macht der Einbau eines Bewegungsmechanismusses wegen der Kleinheit des zur Verfügung stehenden Raumes Schwierigkeiten[2]). Grössere Dimensionierung führt aber notwendig zur Verkleinerung des Konvergenzwinkels, erfordert also längere Belichtungszeit. Eine Konvergenz von 10° erwies sich als geeignete Kompromisslösung. Die Blende kann dann auch so lang gemacht werden, dass man zur Herstellung aus übereinander gelegten, gegeneinander verschiebbaren Edelmetallschneiden übergehen kann und dadurch grössere Sicherheit in der Dimensionierung der Spaltbreiten usw. gewinnt, als bei dem früher beschriebenen Pressverfahren. Ferner bietet sich der Vorteil, technische Röhren (z. B. Müller-, Strich- oder Kreuzfokus) mit grossem Fokus verwenden zu können, während man früher an offene Röhren gebunden war.

Die Wahl des kleinen Filmabstands (1 bis 2 mm) hatte den Zweck, das durch die Mosaikstruktur der Kristalle bedingte Aneinanderfliessen der Interferenzen und damit die Abnahme der Intensität bei

---

[1]) Und bei eingeschränktem Konvergenzbereich auch zur Untersuchung polykristalliner mikroskopischer Objekte (vgl. K. Eckling und O. Kratky, loc. cit.).

[2]) Es gelang zwar, diese Schwierigkeiten zu überwinden, doch erfordert der Apparat wegen seiner Kleinheit überaus subtiles Arbeiten und da er in der Herstellung ausserdem teurer ist wie der in dieser Arbeit beschriebene, so wird er nicht zur Nachahmung empfohlen.

grösseren Entfernungen zu verhindern. Da der Mosaikcharakter bei verschiedenen Kristallen weitgehend variiert[1]), lässt sich auch für eine bestimmte Kristallgrösse nicht ohne weiteres sagen, bei welchem Abstand das Auseinanderfliessen merklich wird. Jedenfalls empfiehlt es sich — im Hinblick auf vorkommende starke Verwerfungen —, bei Kristallen bis 0·01 mm linear die Entfernung vom Kristall bis zur Mitte des ebenen Films nicht grösser als 2 bis 3 mm zu wählen. Um eine genaue Ermittlung der Entfernungen zu ermöglichen, wird ein zweiter Film (beide einseitig begossen!) in einem genau definierten Abstand von dem ersten (etwa 2 bis 4 mm) mitexponiert. Auf dem zweiten Film sind jedenfalls die stärksten Punkte noch zu sehen, so dass man aus dem Abstandsverhältnis einander entsprechender Punktepaare auf den beiden Filmen die gesuchte Entfernung berechnen kann[2]). Die erzielbare Genauigkeit beträgt etwa ±0·5%. Sind die Kristalle grösser, so kann auch zu etwas grösseren Abständen übergegangen werden. Allerdings ist es aus apparativen Gründen einfacher, nicht zu variieren.

Bei Kristallen mittlerer Grösse (etwa 0·1 mm linear) und in besonders günstigen Fällen auch bei mikroskopisch kleinen Kristallen kann schon die Anwendung der üblichen Methoden erfolgreich sein, wenn man gewisse Abänderungen trifft:

1. Verkleinerung der dem Kristall zugekehrten Blendenöffnung auf das notwendige Mass und richtige Dimensionierung des Bechers.

2. Herabsetzung des Kameraradius, soweit es bei zylindrisch gelegten Filmen möglich ist, also auf etwa 15 mm.

Die Belichtungszeiten sind stets um Grössenordnungen länger als bei Mikroaufnahmen, können aber in günstigen Fällen dennoch tragbar sein. In einer nächstens erscheinenden Arbeit wird eingehender untersucht, wieweit es sinnvoll ist, die eine bzw. andere Methode anzuwenden.

Die konstruktiven Anforderungen.

Der erste Schritt der Röntgenanalyse ist die Gitterbestimmung durch Ermittlung der einzelnen Translationsperioden. Dazu sind alle Elementarkörperkanten in eine Lage normal zur Strahlenebene zu bringen. Man muss also in der Lage sein, jede beliebige Richtung am Kristall in dieser Weise einstellen zu können.

Der zweite Schritt, die Aufstellung der Ebenenstatistik, erfolgt, indem man den Kristall am Goniometerkopf mit einer wichtigen Gitter-

[1]) H. Mark, Naturw. **13**, 1042. 1925, dort weitere Literaturangaben. [2]) Der seinerzeit angewandte analoge Weg (S. 271*) der Berechnung aus zusammengehörigen Punkten auf den beiden Schichten doppelseitig begossener Filme war nicht für alle Fälle genügend genau.

richtung in die Drehachse einstellt und bei normaler Lage der Drehachse zur Strahlenebene eine Serie von Aufnahmen herstellt. Die Einzelexpositionen erfolgen bei ruhig stehender Anordnung und zwischen je zwei Expositionen erfolgt eine Drehung der Achse um einen ablesbaren Winkel, der gleich oder wenig kleiner ist, als die Konvergenz des Primärstrahles. Der abzusuchende Winkelbereich beträgt $\frac{180}{n}$ (n = Zähligkeit der eingestellten Drehachse im Kristall). Diese Serie von Schichtlinienaufnahmen genügt in den meisten Fällen zur Aufstellung der Ebenenstatistik[1]).

Es besteht also die Aufgabe, eine Konstruktion anzugeben, welche unter Berücksichtigung der für die Kürze der Belichtungszeit massgebenden Punkte und mit genügender Präzision in der Ausführung die geforderte Justierung des Mikrokristalls ohne besondere Mühe ermöglicht.

Beschreibung der Kamera.

Sie erfolgt an Hand der schematischen Zeichnung Fig. 1.

Die wesentlichen Bestandteile der Kamera sind Grundplatte (*GP*), Blende (*B*), Goniometerkopf, Filmhalter und Deckel (*D*).

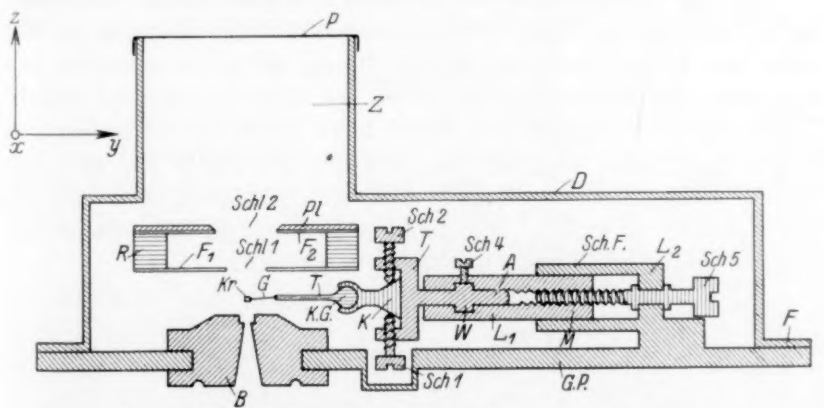


Fig. 1. Mikroröntgengoniometer (schematische Zeichnung).

Der Goniometerkopf hat zwei Neigungen, drei Translationen, eine Drehung und ermöglicht dadurch — innerhalb gewisser räumlicher Grenzen — jede Bewegung des Kristalls.

1) Sie entspricht einer Serie von Weissenberg-Aufnahmen, die um die gleiche Achse und für alle Schichtlinien hergestellt wurden.

Die Neigungen sind angedeutet durch das Kugelgelenk *KG*, die Bewegung in der *XZ*-Ebene durch den Kegel *K*, der im Teller *T* durch drei Schrauben (davon sind zwei, *Sch 1* und *Sch 2*, gezeichnet) bewegt wird. (Tatsächlich verwendet man zwei Schlitten mit Schwalbenschwanzführung.) Diese Bewegungen ermöglichen, wie bei jedem Goniometerkopf, Zentrierung und Justierung des Kristalls. Der — ablesbaren — Verdrehung dient die in Lage L_1 sitzende Achse *A*. Verrückung in der Achsenrichtung wird durch den Wulst *W* verhindert, die Schraube *Sch 4* ermöglicht Feststellung. Das Lager bildet am anderen Ende die Mutter für die Schraube *Sch 5* und ist in der Schlittenführung *Sch F* durch *Sch 5* in der Achsenrichtung verschiebbar. Die Translationen (Teller und *Sch 5*) gestatten, den Kristall genau vor die Blendenöffnung zu bringen.

Der ganze Goniometerkopf kann aus der Kamera genommen und für die Einstellung unter dem Mikroskop auf ein Justierungstischchen gesetzt werden. Dieses besteht aus zwei im rechten Winkel zusammengesetzten Platten, deren Schnitt parallel der Goniometerachse verläuft, und trägt ein dünnes Stäbchen, das die Fortsetzung der gleichen Richtung bildet. Es kann sowohl mit der einen als auch mit der anderen Platte auf den Mikroskoptisch aufgelegt und befestigt werden, so dass der Goniometerkopf von oben (*Z*-Richtung) und auch von der Seite (*X*-Richtung) beobachtet werden kann.

Bei der Konstruktion des Goniometerkopfes ist zu berücksichtigen, dass auch bei einer Konvergenz von 10° der Abstand des Kristalls vom Fokus einen bestimmten Betrag nicht überschreiten darf und daher die Entfernung der Achse des Goniometerkopfes von der Grundplatte vorgegeben ist. Stets kann aber die Grundplatte in einiger Entfernung von der Blende gegen die Röhre zu, wie angedeutet, ausgebaucht werden, so dass sich genügend Platz für die Schlittenführung ergibt. Die anderen Bewegungsmechanismen verursachen keine besonderen Raumschwierigkeiten.

Die Blende ermöglicht den Eintritt eines in einer Ebene konvergenten Strahlenbündels von 10°. Sie ist um die *Z*-Richtung drehbar, so dass die Strahlenebene jede Lage maximal zur *XY*-Ebene einnehmen kann. An einer auf der Grundplatte angebrachten Gradeinteilung ist die Stellung ablesbar. (Bezüglich Einzelheiten der Konstruktion siehe Anhang.)

Filmhalterung. Über dem Kristall befinden sich, genau parallel zur *XY*-Ebene, die einseitig begossenen Filme F_1 und F_2, deren gegenseitiger Abstand durch den dazwischen gelegten Ring *R* definiert ist. (Die Halterung selbst ist nicht gezeichnet.) Aus den Filmen sind rechteckige Schlitze (*Schl 1* und *Schl 2*) entsprechender Grösse für den

Durchtritt des Primärstrahles ausgestanzt. Sie müssen in genau zentrische Lage zum Primärstrahl gebracht werden. Der Filmhalter kann starr mit der Blende gekuppelt werden, so dass die Schlitze auch bei deren Verdrehung stets die richtige Lage behalten. Die Platte *Pl* schützt die Filme vor der Rückstrahlung, die an dem schwarzen Papier *P* entsteht, durch welches der Primärstrahl die Kamera verlässt. Mit Rücksicht auf diese störende Strahlung, welche trotz der Abschirmung durch *Pl* den Film F_1 in der Umgebung des Schlitzes trifft, ist das Papier erst am Ende des mehrere Zentimeter langen Zylinders *Z* angebracht.

Der Deckel schliesst die Kamera lichtdicht ab. Da sich bei längeren Expositionen die Luftstreuung schon erheblich bemerkbar macht, ist die Kamera evakuierbar. Dazu wird der geschliffene Flansch *F* auf die Grundplatte aufgedichtet und angeschraubt. Das Lager der Blende und die Öffnung für den Strahleneintritt (siehe Fig. 2) lassen sich von aussen mit einer dünnen Folie verschliessen; auf das Ende des Zylinders *Z* wird eine Kappe mit rechteckigem Schlitz gesetzt, welchen man durch ein angeschraubtes und aufgekittetes Fiberplättchen verschliesst. Bei 1 mm Stärke ist dieses fest genug, um dem Luftdruck standzuhalten, und lässt noch genügend Röntgenstrahlung durch, um die Einstellung mittels Leuchtschirm zu ermöglichen.

Arbeitsweise.

Das Einsetzen des Kristalls. Zunächst muss der Kristall auf den Goniometerkopf gebracht werden. Dazu setzt man diesen auf das Justierungstischchen und klebt am Ende des Trägers *T* den feinen Glasfaden *G* an. Im weiteren benutzt man das Mikroskop. Man legt das Objekt, auf dem sich der Kristall befindet, d. h. die Kristallisierschale oder das Glasplättchen usw., in geeignete Stellung in die Nähe der Spitze, steuert durch Betätigung der Bewegungsschrauben des Goniometerkopfes mit der Glasspitze gegen den vorher ausgewählten Kristall und bringt ihn schliesslich durch Berührung mit dem Ende des Glasfadens zum Haften. Sehr kleine Kristalle halten meist von selbst (vielleicht infolge elektrischer Aufladung), bei etwas grösseren überzieht man zuvor die Glasspitze mit etwas Klebwachs. Es ist gleichgültig, wie der Kristall auf der Spitze sitzt; die einzustellende Gitterrichtung braucht also nicht etwa die Fortsetzung der Fadenachse zu bilden.

Ist man einmal soweit, so braucht der Kristall für den ganzen Verlauf der Untersuchung vom Glasfaden nicht mehr abgenommen zu

werden. Die Arbeit, den Kristall aufzusetzen, hat man also nur einmal. Übrigens erfordert diese Manipulation keinerlei besondere manuelle Eignung und ist auch meist rasch erledigt. Bekanntlich sind mit dem Mikromanipulator[1]) — und der Goniometerkopf ist einem solchen sehr ähnlich — unvergleichlich kompliziertere Arbeiten glatt ausführbar.

Gitterbestimmung. Wie immer eine einzustellende Elementarkörperkante im Kristall liegt, stets lässt sie sich durch Drehen der Achse A in eine Lage parallel der XY-Ebene bringen, denn jede auch zu A windschiefe Richtung kommt bei der Rotation im Verlauf von 360° zweimal in diese Lage.

Die Einstellung kann mit hinreichender Genauigkeit wie folgt vorgenommen werden: Man bringt den Kristall am Justierungstischchen in die Nähe des erwähnten Stäbchens, betrachtet im Mikroskop in der X-Richtung und dreht die Goniometerachse solange, bis die einzustellende Kante scheinbar parallel zum Stäbchen verläuft.

Nun überträgt man den Goniometerkopf in die Kamera und bewirkt die Einstellung der Translationsrichtung normal zur Strahlenebene durch entsprechendes Verdrehen der Konvergenzblende.

Man stellt durch Betrachtung in der Z-Richtung mittels eines geeigneten Okularmikrometers fest, welchen Winkel die Translationsrichtung mit dem Stäbchen und daher auch der Achse einschliesst. Die richtige Einstellung der Blende kann nach der an der Grundplatte angebrachten Winkelteilung erfolgen.

Der Kristall wird dann mittels der Translationsbewegungen nahe vor die Blendenöffnung gebracht, die Filme werden eingelegt und die Aufnahme kann erfolgen. Geringe Fehljustierungen können leicht zeichnerisch korrigiert werden und beeinträchtigen die Genauigkeit der Auswertung nicht.

Auf diese Weise lassen sich alle Translationsperioden einzeln bestimmen, ohne Betätigung des Neigungsmechanismus und ohne dass man den Kristall jedesmal vom Träger abzunehmen brauchte. Der Grund für diesen Vorteil gegenüber der Drehkristallmethode ist darin zu sehen, dass die Verdrehung der Konvergenzblende geometrisch einer Änderung der Rotationsachse in der Drehkristallkamera (also einer Neujustierung) gleichwertig ist.

Bei Mikrokristallen ist häufig nur eine Gitterrichtung als gut ausgebildete Kante (Nadelachse) erkennbar. Um so wichtiger ist die Bestimmung der übrigen Translationsperioden auf indirektem Wege. Sie ergibt sich gleichzeitig mit der Lösung der zweiten Aufgabe.

[1]) T. Peterfi, Methodik der wissenschaftlichen Biologie. (I. Kapitel: Die Technik der Zelloperationen.) Julius Springer, Berlin 1928.

Aufstellung der Ebenenstatistik. Zunächst muss also (S. 280) eine gut ausgebildete Kristallkante parallel zur Achse A eingestellt werden. Dies kann mittels des Neigungsmechanismus geschehen. Aus konstruktiven Gründen ist es schwierig, für den Bereich der Neigung grössere Winkel als 30° vorzusehen. Um dennoch eine Richtung einzustellen, die einen beliebigen Winkel mit der Drehachse einschliesst, wird der Glasfaden F in eine solche Lage gebracht, dass der Kristall ungefähr richtig sitzt. Erst die Feineinstellung wird mit Hilfe des Mechanismus vorgenommen. Ist man im Besitz eines Mikromanipulators, so kann die Einstellung direkt am Kristall erfolgen und es erübrigt sich dann überhaupt die Anbringung eines Neigungsmechanismus.

Nun dreht man die Achse so, dass der eventuell schief sitzende Glasfaden nach abwärts geneigt ist, setzt den Goniometerkopf in die Kamera und bringt den Kristall vor die Blendenöffnung. Eine jetzt hergestellte Aufnahme zeigt ebenfalls die Ausbildung der Schichtlinien und wird entweder nach der Bremsstrahlmethode (S. 518**) indiziert, oder man stellt bei etwas verdrehter Blende eine zweite Aufnahme am gleichen Film her und wendet das andere Auswertungsverfahren (S. 522**) an. Hierauf erfolgt eine Kristalldrehung um die Achse A (Winkel gleich oder kleiner als die Konvergenz des Primärstrahlbündels). Es ist zweckmässig, den Kristall vorher von der Blende zu entfernen, denn er könnte bei nicht ganz genauer Zentrierung leicht gegen die Blende stossen[1]). Nach definierter Drehung wird er wieder nahe vor die Öffnung gebracht.

Der gleiche Vorgang — Entfernung, Verdrehung, Näherung — wird nun so oft wiederholt, bis der notwendige Winkelbereich $\frac{180°}{n}$ durchlaufen ist. Um wegen der eventuellen schiefen Lage des Glasfadens nicht von der Blende abrücken zu müssen — und dadurch an Konvergenz des Primärstrahles zu verlieren —, wählt man den Winkelbereich so, dass bei der ganzen Drehung der Glasfaden nach abwärts geneigt ist. Auch im ungünstigsten Falle, nämlich bei $n = 1$ (wenn also der abzusuchende Winkelbereich 180° beträgt), lässt sich dies erreichen, indem man als Endlage diejenige wählt, in welcher der Glasfaden horizontal verläuft.

[1]) Die Kamera ist wohl so gebaut, dass ein knapp vor der Mitte der Blende sitzender Kristall bereits zentriert sein muss, aber kleine Fehler können immerhin vorliegen.

Anhang.

Herstellung und Dimensionierung der Blende.

Während die Gesamtkonstruktion der Kamera nur schematisch wiedergegeben wurde, soll die Blende, als der subtilste Teil, genau beschrieben werden.

Im Anschluss an die Überlegungen S. 264*ff. folgt leicht, dass man wegen der Verringerung des Konvergenzwinkels von 30° auf 10°, ohne das Verhältnis von Primärenergie und abgebeugter Energie ungünstiger zu gestalten, den Becher neunmal höher bauen kann.

Bei solcher Dimensionierung ist es aber schon möglich, die drei Blendenprofile (es sind die Rechtecke *iklm*, *abcd* und *efgh*, Fig. 1a, S. 264*) aus Edelmetallschneiden herzustellen. Verwendet man einfache Schneiden, so ergibt sich die Auflösung jedes Rechteckes in zwei Niveaus. Für die gegenseitige Lage der Schneiden gelten die gleichen Überlegungen, wie sie seinerzeit (S. 264*ff.) angestellt wurden. Die Verwendung von scharfen Schneiden hat den Vorteil, dass die Sekundärstrahlen aussendende Fläche bzw. das streuende Volumen auf ein Minimum reduziert wird. Aus dem gleichen Grunde ist es besonders günstig, die Schneiden ziemlich steil abzuschrägen und, wie aus Fig. 2 ersichtlich, eine ebene Fläche dem Röntgenstrahl entgegenzustellen. Die Kanten dürfen natürlich keinerlei Verletzungen aufweisen. Als geeignetes Material hat sich Tantal erwiesen[1]). Es absorbiert hinreichend stark, ist genügend hart, um sich gut schleifen zu lassen, kann aber doch noch mit den gewöhnlichen mechanischen Werkzeugen bearbeitet werden.

Für die Herstellung der Blende, d. h. die Anbringung der Schneiden in der richtigen gegenseitigen Lage, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Wie mit einfachen Mitteln die Konstruktion bei einem hergestellten Modell erfolgte, zeigt Fig. 2, in welcher massstabrichtig[2]) der ganze Blendenkörper samt den Lagern für die Verdrehung dargestellt ist. Es sind zwei Schnitte gezeichnet. Vom ersten fehlt der symmetrisch ersetzt zu denkende linke Teil, vom zweiten ist nur die Mitte wiedergegeben, da sich nur diese vom ersten Schnitt unterscheidet.

Der Träger für die Schneiden ist der Rotationskörper *B*. Er ist in die Grundplatte *P* der Kamera (entspricht *GP* in Fig. 1) drehbar

[1]) Für den Hinweis auf dieses Material, das von Siemens & Halske A.-G. bezogen werden kann, sind wir Herrn Dr. A. J. A. van der Wijk zu besonderem Dank verpflichtet. [2]) Nur die ganz kleinen Masse wurden aus Gründen der Deutlichkeit überproportional vergrössert.

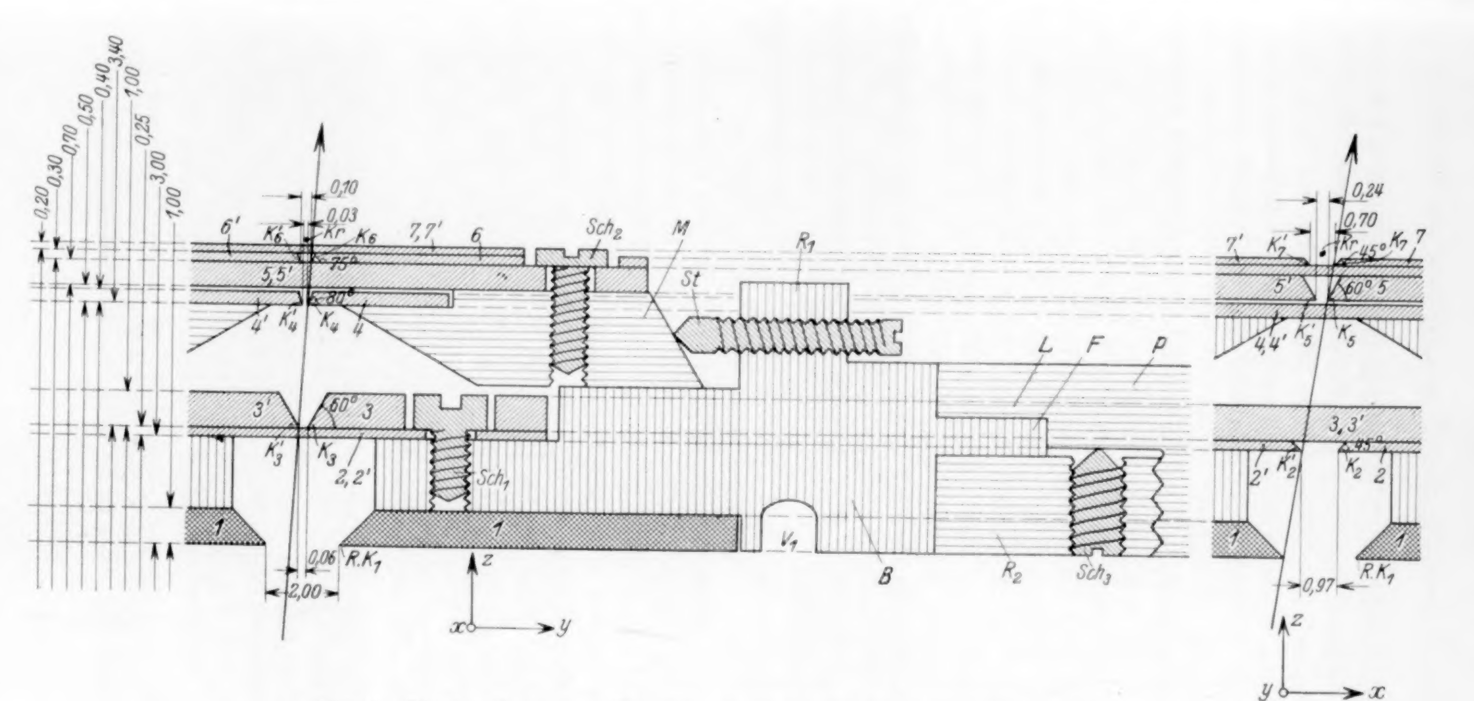


Fig. 2. Blendenkörper samt Lagerung, in zwei aufeinander normalen Schnitten.
Der yz-Schnitt ist symmetrisch ergänzt zu denken, beim xz-Schnitt unterscheidet sich nur der Mittelteil, daher wurde nur dieser gezeichnet.

eingesetzt, indem der durch die Schraube Sch_3 feststellbare Ring R_2 den auf B sitzenden Flansch F gegen das Lager L presst. Zwei Vertiefungen V dienen zum Einsetzen des Schlüssels bei der Verdrehung. Die Blende kann durch Lösen von R aus der Kamera herausgenommen werden, um die Justierung der Schneiden auch ausserhalb der Grundplatte vornehmen zu können.

Die erste Begrenzung des Röntgenstrahles erfolgt durch die Hartbleischeibe 1, die kegelförmig aufgebohrt ist. Den Kanten l und m entsprechen die beiden Tantalschneiden 2 und 2′, die auf der Unterlage durch je zwei Schrauben (Sch_1) festgeschraubt sind, von denen aber nur eine gezeichnet ist. Die Löcher in den Schneiden, die zur Durchführung der Schrauben dienen, sind etwas grösser als die Schraubenspindeln, so dass die genaue Einstellung in die Mitte und auf den gewünschten gegenseitigen Abstand möglich ist. Den Kanten i und k entsprechen die Bleche 3 und 3′, die auf den darunter liegenden Blechen mit Klebwachs befestigt werden. Die Einstellung in die richtige Lage lässt sich unter dem Mikroskop durch Verschieben mit einer Nadel leicht erreichen.

Die restlichen vier, dem „Becher" entsprechenden Schneidepaare werden auf der — zunächst aus dem Rotationskörper herausgenommenen — Messingscheibe M aufgebaut. Die den Kanten a und b entsprechenden Schneidenpaare 4 und 4′ werden in der Vertiefung an der Oberseite von M mit Klebwachs befestigt. 5 und 5′ entsprechen den Kanten c und d und werden durch je zwei Schrauben gehalten, von denen eine (Sch_2) gezeichnet ist. Die Stufe, in welcher 4 und 4′ sitzen, ist etwas tiefer als die Dicke der Schneiden, so dass 5 und 5′ nicht auf diesen aufruhen. Diese Massnahme ist notwendig, damit bei der Justierung der Schneiden 5 und 5′ die Schneiden 4 und 4′ nicht verrückt werden. Den Kanten e und f, g und h entsprechen 6 und 6′, 7 und 7′, die alle mit Klebwachs befestigt sind[1]).

Hat man 4, 4′, 5, 5′, 6, 6′, 7 und 7′ in die richtige gegenseitige Lage gebracht, so wird M auf B gebracht und mittels der drei Stifte St, welche in dem mit B starr verbundenen Ring R_1 sitzen, solange verrückt, bis — in der Richtung der Z-Achse betrachtet — die Öffnungen, welche von den auf M sitzenden Schneiden gebildet werden, symmetrisch in bezug auf das von 2, 2′, 3 und 3′ gebildete Rechteck liegen.

---

[1]) Man kann natürlich auch diese durch Schrauben befestigen, wenn man das darunter liegende Tantalblech an der entsprechenden Stelle durchbohrt.

Dazu ist die mikroskopische Beobachtung von oben und unten notwendig. Zu dem letzteren Zweck wird die Blende umgedreht und hohl gelegt, um die Schneidenpaare 6 und 7 nicht zu verrücken.

Für die gegenseitige Lage der Schneiden sowie für die Spaltbreiten sind die Überlegungen von S. 264*ff. massgebend, nur erfolgt hier auch eine seitliche Begrenzung des Bechers (W und W', Fig. 1c*). Hat man Blechdicke und Vertikalabstände festgelegt (wesentlich ist in erster Linie die Höhe des Bechers), so ergibt sich aus der Konvergenz von 10° bereits die Spaltbreite von 2 bis 2′ und 5 bis 5′ sowie die Öffnung von 1. Die Breite von 7 bis 7′ ist in gleicher Weise wie der Abstand von W bis W' (Fig. 1c*) bestimmt, nämlich durch den Pfeil, der K_2' und K_5 streift und sehr knapp an K_7 vorbeigeht. Die Breite von 3 bis 3′ und 4 bis 4′ hängt von der gewünschten Schärfe der Schichtlinien ab. Hat man sie aber einmal gewählt, so ist 6 bis 6′ (analog wie 7 bis 7′) durch den Strahl festgelegt, der K_3 und K_4 streift.

Aus der Zeichnung sind sämtliche Masse und Winkel ersichtlich, die für die Begrenzung der Strahlung von Belang sind. Die Blende stellt eine unter vielen möglichen Dimensionierungen dar und entspricht einem praktisch mit gutem Erfolg verwendeten Modell.

In konstruktiver Hinsicht lässt sich natürlich viel vollkommeneres schaffen (mit durch Schlittenführung verstellbaren Schneiden usw.), doch sollte durch die vorliegende Beschreibung gerade gezeigt werden, wie man mit einfachen Mitteln einen brauchbaren Apparat herstellt.

Zusammenfassung.

1. Das Ziel der Arbeit ist in Fortführung früherer Untersuchungen die Entwicklung einer Laboratoriumsmethode zur Durchführung von Röntgenstrukturbestimmungen an mikroskopisch kleinen Kristallen. Expositionsdauer, experimentelle Mühe und Kosten sollen bei ausreichender Genauigkeit nicht wesentlich grösser sein, als bei Verwendung makroskopischer Kristalle.

2. Die Konvergenz des Primärstrahles wird auf 10° festgesetzt, damit man genügend weit von dem Rohr abrücken kann und Platz gewinnt, um einen Goniometerkopf für den Kristall in die Kamera einzubauen. Der Filmabstand ist wenige Millimeter, doch werden zur genauen Berechnung des Abstands zwei einseitig begossene Filme in bekannter gegenseitiger Entfernung verwendet.

3. Zur Bestimmung der Elementarkörperkanten müssen diese einzeln in eine Lage normal zur Strahlenebene gebracht werden. Die

Aufstellung der Ebenenstatistik bedarf einer Serie von Aufnahmen, wobei der mit einer wichtigen Gitterrichtung in die Drehachse und zugleich normal zur Strahlenebene eingestellte Kristall von Exposition zu Exposition um 10° weitergedreht wird, solange bis ein Bereich von $\frac{(180^\circ)}{n}$ abgesucht ist (n bedeutet die Zähligkeit der Drehachse im Kristall).

4. Die in 3. enthaltenen konstruktiven Anforderungen werden erfüllt durch eine Kamera, ausgerüstet mit einer um ihre Achse drehbaren Konvergenzblende und mit einem Goniometerkopf, der jede Bewegung des Kristalls (Translationen, Drehung, Neigungen) ermöglicht. Der einmal, und zwar in beliebiger Lage auf die Spitze des Goniometerkopfes gebrachte Kristall braucht während der ganzen Untersuchung, auch bei Bestimmung der verschiedenen Gitterrichtungen, nicht mehr neu aufgesetzt zu werden. Die Drehung der Konvergenzblende ersetzt eine Neujustierung in der Drehkristallkamera.

5. Die Kamera ist licht- und vakuumdicht abschliessbar; es muss Sorge getragen werden, Schleierung der Filme durch Rückstrahlung des Primärlichtes zu verhindern.

6. Die Dimensionierung der Blende, d. h. die Spaltbreiten sowie Dicke, Abstände und Abschrägungen der sie bildenden Tantalschneiden werden mitgeteilt. Fig. 2 zeigt einen Vorschlag für die praktische Herstellung.

Bei Durchführung der Arbeit wurde uns die grosszügige und andauernde Förderung durch Herrn Professor R. O. Herzog zuteil, dem wir unseren ergebensten Dank aussprechen. Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat Geldmittel bewilligt, die dem einen von uns die Beschäftigung mit diesem Gegenstande ermöglichte. Wir sind dafür zu grösstem Dank verpflichtet.

Calorimetrische Untersuchungen im Temperaturgebiet des flüssigen Heliums.

Von

Kurt Mendelssohn und John O. Closs.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 9. 32.)

Es wird über die Messung der spezifischen Wärmen von Kupfer und Silber bei Heliumtemperaturen berichtet. Eine bei den Messungen an Kupfer beobachtete Erscheinung wird untersucht.

Calorimetrische Messungen an Metallen im Gebiet der tiefsten Temperaturen sind einerseits wegen der Frage nach einer eventuellen Änderung des Energieinhalts beim Eintritt der Supraleitfähigkeit interessant und andererseits, weil man bei diesen Temperaturen, wie SIMON[1]) ausführte, Aussagen über das Verhalten der freien Metallelektronen erwarten kann. Infolge des Abfalls der spezifischen Wärme des Kristallgitters, die wie T^3 verschwindet, müsste sich nämlich die spezifische Wärme des Elektronengases bemerkbar machen, besonders falls sie, wie SOMMERFELD annimmt, proportional T abfällt[2]).

Es sollten deshalb die Atomwärmen von Kupfer und Silber bei den entsprechenden Temperaturen gemessen werden. Beim Arbeiten im Temperaturgebiet unter 5° abs. traten jedoch gänzlich unvorhergesehene Schwierigkeiten auf, welche in dieser Arbeit näher besprochen werden sollen. Da es sich zur Zeit noch nicht völlig übersehen lässt, in wie starkem Masse die Werte für die spezifischen Wärmen dadurch beeinflusst werden, möchten wir die von uns vorgenommenen Messungen der Atomwärmen von Kupfer und Silber, zumindest im Gebiet der tiefsten Temperaturen, zunächst nur als eine vorläufige Bestimmung ansehen.

Im folgenden werden daher zuerst kurz die gemessenen spezifischen Wärmen besprochen werden, während im zweiten Teil eine Beschreibung der oben erwähnten Erscheinung gegeben werden soll.

---

[1]) F. SIMON, Z. Elektrochem. **34**, 528. 1928. [2]) CRISTESCU, Dissertation Berlin, erscheint demnächst an dieser Stelle.

Die Atomwärmen von Kupfer und Silber.

Die Atomwärmen des Kupfers wurden mit der bereits an anderer Stelle[1]) beschriebenen Apparatur nach dem Desorptionsverfahren gemessen. Die Anordnung des Calorimeters entsprach völlig der bei der Messung der Molwärmen des festen Wasserstoffs benutzten[2]).

Zur Messung wurde ein Block reinsten Kupfers von Heräus verwendet, der 542·5 g wog. Er hing frei an einem dünnen Konstantandrähtchen im Vakuumraum. Im Innern des Blocks befand sich eine 2·77 cm³ grosse Aussparung für das Gasthermometer und an seinem Boden ein etwa 2 cm³ fassendes Gefäss für das kondensierte Helium. Die Heizwicklung bestand aus Konstantandraht und hatte einen Widerstand von etwa 1570 Ohm. Um eine lokale Überhitzung zu verhindern, war aussen um die Heizwicklung ein Mantel aus dünnem Kupferblech gelegt. Die Messung ging dann so vor sich, wie es eingehend in einer früheren Arbeit beschrieben wurde[1]).

Die Messungen an Silber wurden mit demselben Apparat nach dem LINDE-Verfahren ausgeführt, der zur Untersuchung des Bleies gedient hatte[3]). Die dort beschriebene Versuchsanordnung wurde nur insofern abgeändert, als statt des Bleiblocks ein Silberblock bzw. Silberbrocken verwendet wurden. Es wurden zwei verschieden grosse Calorimeter benutzt, die gleiche Ergebnisse lieferten.

Die Temperaturmessung wurde in allen Fällen mit dem Gasthermometer ausgeführt. Unser Thermometer gestattete eine genaue Messung bis 2° abs. herab. Über Genauigkeit und Arbeitsweise des Thermometers ist bereits berichtet worden[1]).

Die Messergebnisse sind in Fig. 1 für Kupfer und in Fig. 2 für Silber dargestellt. Die ausgezogenen Kurven stellen die DEBYE-Funktionen für $\Theta = 315$ bei Kupfer und für $\Theta = 210$ bei Silber dar.

Die Atomwärmen von Kupfer sowohl als die von Silber zeigen im gemessenen Gebiet einen monotonen Anstieg. Die Werte für Kupfer befolgen von 5° bis 11° ausgezeichnet eine DEBYE-Funktion von $\Theta = 315$. Oberhalb von 11° abs. entsprechen die spezifischen Wärmen einem höheren Θ, das jedoch bei etwa 40° wieder auf den Wert 315 fällt. Die Atomwärmen von Silber weichen nur in den untersten Messpunkten von einer DEBYE-Funktion für $\Theta = 210$ nach höheren Werten ab.

[1]) K. MENDELSSOHN, Z. Physik **73**, 482. 1931. [2]) K. MENDELSSOHN, M. RUHEMANN und F. SIMON, Z. physikal. Ch. (B) **15**, 121. 1931. [3]) K. MENDELSSOHN und F. SIMON, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 72. 1932.

Ein Teil der an Kupfer aufgenommenen Messpunkte im Gebiet der tiefsten Temperaturen wurde nicht berücksichtigt, da diese Ergebnisse durch eine Erscheinung, auf die weiter unten eingegangen wird, gefälscht wurden.

Da wir, wie schon in der Einleitung erwähnt, unseren Werten bisher nur vorläufigen Charakter zusprechen möchten, so wollen wir die

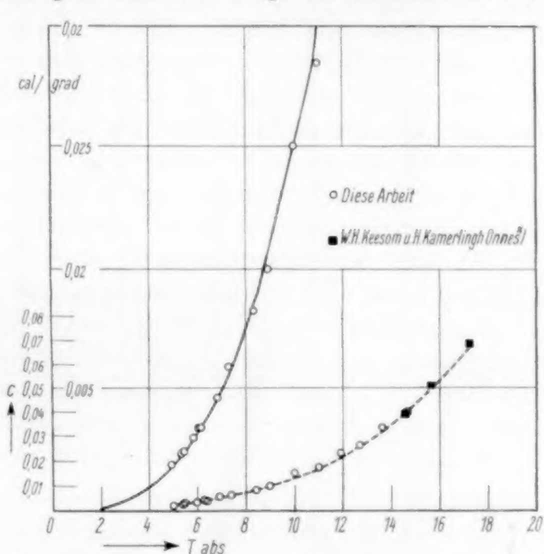


Fig. 1. Atomwärmen von Kupfer. Linke Kurve zehnfach überhöht.
—— DEBYE-Funktion $\Theta = 315$. – – – Atomwärme.

ausführliche Diskussion einer späteren Veröffentlichung vorbehalten, die eine Prüfung und Ergänzung des vorliegenden Materials bringen soll.

Nach dem, was wir bis jetzt mit einiger Sicherheit sagen können, scheint es uns so, als ob die Atomwärmen des Silbers im Gegensatz zu denen des Kupfers bei sehr tiefen Temperaturen ein Abweichen vom T^3-Gesetz nach höheren Werten zu aufweisen. Neuerdings in Leiden vorgenommene Messungen[1]) scheinen das zu bestätigen. Eine Diskussion, ob es sich dabei um eine zusätzliche spezifische Wärme des Elektronengases handelt, scheint uns verfrüht. Im Gegensatz zu polykristallinen Gefügen haben nach Mitteilung von Herrn Prof. SIMON bisher unveröffentlichte Messungen von GIAUQUE an Einkristallen be-

*) Comm. Leiden Nr. 147a. [1]) W. H. KEESOM, Rapports et Communications issus du Laboratoire Kamerlingh Onnes 1932.

deutend kleinere als die nach der DEBYEschen Theorie zu erwartenden Atomwärmen geliefert. Dies könnte bedeuten, dass sich bei diesen

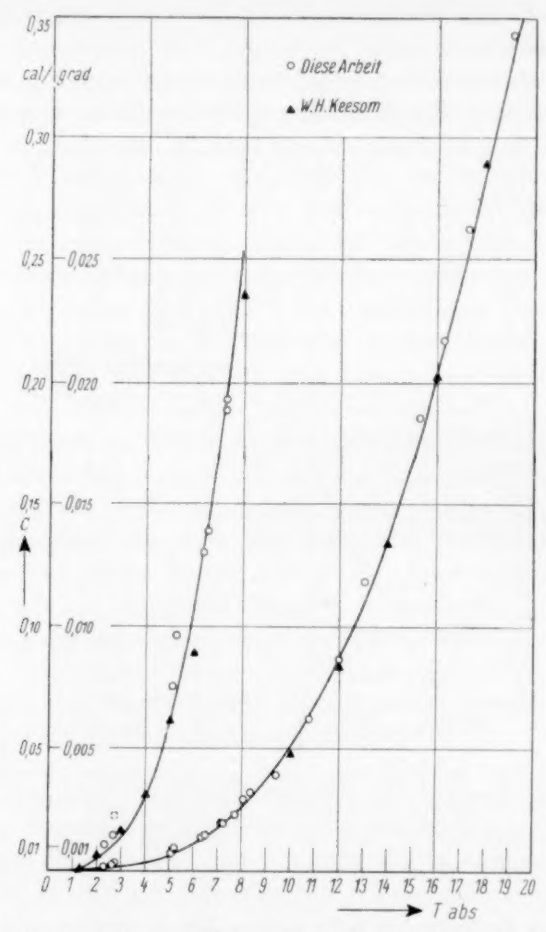


Fig. 2. Atomwärmen von Silber. Linke Kurve zehnfach überhöht.
—— DEBYE-Funktion $\Theta = 210$.

tiefen Temperaturen der Einfluss der Korngrösse bzw. der Mosaikstruktur bemerkbar macht, und man daher mehr als bisher auf den physikalischen Zustand des untersuchten Materials achten muss[1]).

[1]) Auf diese Fragen wird Herr Prof. SIMON in einer anderen Veröffentlichung demnächst zurückkommen.

Untersuchung einer störenden Erscheinung an Kupfer.

Wie bereits angedeutet, erhielten wir für die spezifische Wärme des Kupfers, die bei höheren Temperaturen in gut reproduzierbaren Messungen einen durchaus regelmässigen Verlauf zeigte, unter 4·55° abs. stark streuende Werte. Um eine gewöhnliche Anomalie der spezifischen Wärme schien es sich nicht zu handeln, da wir bei ein und derselben Temperatur völlig verschiedene Werte erhielten. Weiterhin zeigte es sich, dass dieses anomale Verhalten nicht eintrat, wenn das Kupfercalorimeter vor der Messung nur kürzere Zeit und nicht allzu tief unter 4·55° abs. abgekühlt worden war, also nur dann beobachtet wurde, wenn es sich vorher etwa 10 bis 30 Minuten bei Temperaturen von unter 2° abs. befunden hatte. Ein ähnliches anomales Verhalten des Kupfers hat offenbar bereits im Jahre 1926 in Leiden Störungen bei einer Messung veranlasst, ohne dass der Erscheinung weiter nachgegangen wurde. Dort wurde anlässlich der Messung der Atomwärme des Bleies die Wärmekapazität eines kupfernen Thermometerkerns zwischen 3° und 20° abs. bestimmt [1]). Die Leidener Autoren geben an, dass bei den tiefsten Temperaturen die Werte ausserordentlich streuten und es den Anschein hätte, als ob gelegentlich beim Heizen des Calorimeters sich dessen Temperatur erniedrigte.

Um nun eine genaue Bestimmung der Anomalie vornehmen zu können, nahmen wir Erwärmungskurven des Kupfers von 2° abs. aufwärts auf. Zu diesem Zweck kondensierten wir zunächst Helium in den Vorratsraum des Kupfercalorimeters und isolierten dasselbe dann bei etwa 4° abs. durch Evakuieren des Vakuumraumes thermisch von der Desorptionsanlage. Dann pumpten wir das Helium ab, worauf sich eine Temperatur von etwa 1·6° abs. im Calorimeter einstellte, die solange gehalten wurde, als flüssiges Helium vorhanden war. Sobald das letzte Helium verdampft war, begann die Temperatur des Calorimeters infolge der Wärmeleitung der Zuleitungen langsam zu steigen. Von 2° abs. aufwärts wurde dann in regelmässigen Zeitabständen, die zwischen 10 und 30 Sekunden bei den einzelnen Messungen variierten, die Temperatur des Calorimeters abgelesen. Wir beobachteten nun zunächst ein allmähliches Ansteigen der Temperatur, das der anwachsenden Wärmekapazität des Kupferblocks

[1]) W. H. Keesom und Donald H. Andrews, Comm. Leiden, Nr. 185a.

entsprechend, immer langsamer wurde. Dann trat plötzlich, sobald eine Temperatur von etwa 4·55° abs. erreicht war, eine rasche Erwärmung ein, bis das Calorimeter die Temperatur der Desorptionsanlage, die inzwischen auf etwa 5° bis 5·5° abs. gestiegen war, erreicht hatte. Es hat also den Anschein, als ob bei 4·55° abs. plötzlich die thermische Isolierung zwischen Kupfercalorimeter und Mantelgefäss aufgehoben wird. Das stimmt gut mit den Leidener Befunden überein, nur musste sich dort die Temperatur des Kupferkerns, da ja (im Gegensatz zu unseren Versuchen) die Umgebung kälter war, erniedrigen. Da es sicher ist, dass der thermische Kontakt nicht durch eine Berührung von Calorimeter und Mantelgefäss verursacht wurde, ist wohl als Erklärung anzusehen, dass bei der Temperatur von 4·55° abs. spontan ein Gas von der Kupferoberfläche abgegeben wird, welches das Vakuum verschlechtert. Bei allen Versuchen wurde dauernd mit einer Hochvakuumpumpe am Vakuumraum gepumpt. Im Entladungsrohr konnte ein Gas nicht festgestellt werden, doch ist dabei zu beachten, dass sich infolge der tiefen Temperaturen die Gasdichte im Vakuumraum von der im Entladungsrohr grössenordnungsmässig unterscheidet.

Erschwerend jedoch für die Erklärung der Erscheinung ist die Tatsache, dass man eine solche anomale Form der Erwärmungskurve nur dann beobachten konnte, wenn, wie schon erwähnt, das Calorimeter längere Zeit auf unter 2° abs. abgekühlt worden war. Anderenfalls zeigten die Erwärmungskurven einen völlig monotonen Verlauf. Es ist nun nicht anzunehmen, dass das vorher zum Temperaturausgleich dienende Helium erst unter 2° abs. adsorbiert wurde, um dann bei 4·55° abs. spontan abgegeben zu werden. Die Adsorption des Gases (falls es sich wirklich um Helium handelt) kann vielmehr nicht tiefer als bei etwa 4° abs. erfolgt sein, da bei unserer Anordnung dann das Ausgleichsgas abgepumpt wurde.

Um unsere Annahme von einer Desorption von der Kupferoberfläche zu prüfen, wurde mit dem Apparat, der zu den Messungen an Blei und Silber gedient hatte[1]), eine Anzahl von Versuchen ausgeführt. Zunächst wurden Erwärmungskurven eines in eine dünnwandige Kupferhülse eingeschlossenen Bleiblocks aufgenommen. Die Kurven zeigten ebenfalls eine sehr starke Diskontinuität bei 4·55° abs. Da das Kupfer in diesem Falle nur einen verschwindend kleinen Bruch-

[1]) K. Mendelssohn und F. Simon, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 72. 1932.

teil der Wärmekapazität ausmachte, die Erscheinung aber trotzdem auftrat, so ist ersichtlich, dass es sich um eine Oberflächenerscheinung handelt. Wurde statt der Kupfer- eine Silberhülse verwendet, so blieb die Erscheinung aus. Der Versuch wurde auch dadurch variiert, dass der Heliumverflüssiger dann, wenn das Calorimeter die Temperatur 4·55° abs. erreicht hatte, eine tiefere Temperatur hatte. Das Calorimeter erwärmte sich dann nicht weiter, sondern kühlte sich trotz weiteren Heizens auf die Temperatur des Verflüssigers ab. Die in Leiden aufgetretene Erscheinung war dadurch reproduziert worden.

Schliesslich wurden Verflüssiger und Calorimeter zunächst auf etwa 2° abs. gebracht, dann wurde das Calorimeter thermisch isoliert und der Verflüssiger durch vorsichtiges Einlassen von Helium erwärmt. Dabei wurden dauernd die Temperaturen am Verflüssiger und am Calorimeter abgelesen. Das Calorimeter erwärmte sich infolge seiner grossen Kapazität zuerst sehr langsam, um dann plötzlich, wenn der Verflüssiger eine Temperatur von etwa 4·5° abs. (genau liess sich diese nicht bestimmen) erreicht hatte, ebenfalls diese Temperatur anzunehmen. Das ist dadurch zu erklären, dass bei diesen Versuchen das mit dem Verflüssiger fest verbundene Mantelgefäss aus Kupfer bestand und beim Passieren der Temperatur von 4·55° abs. das Wärme transportierende Gas desorbierte.

Durch diese Versuche scheint unsere Annahme, dass es sich bei der beobachteten Erscheinung um eine Gasdesorption an der Kupferoberfläche handelt, die spontan bei einer definierten Temperatur auftritt, weitgehend gestützt. Es sind Untersuchungen im Gange, die eine weitere systematische Erforschung der Erscheinung zum Gegenstand haben. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird demnächst berichtet werden.

Praktisch von Bedeutung ist die Tatsache, dass man, um Störungen zu vermeiden, in dem fraglichen Temperaturgebiet Kupfer als Konstruktionsmaterial für Vakuummäntel nicht verwenden darf. Unsere Messungen haben ferner ergeben, dass Silber bis herab zu 2° abs. die oben erwähnte Erscheinung nicht zeigt.

Zusammenfassung.

1. Die Atomwärmen von Kupfer wurden zwischen 4·5° und 15° abs., diejenigen von Silber zwischen 2° und 20° abs. gemessen.

2. Den Störungen, die unterhalb 5° abs. bei der Untersuchung des Kupfers auftraten, wurde weiter nachgegangen. Es wird versucht, die Erscheinungen durch Gasdesorption zu erklären.

Herrn Prof. F. SIMON, in dessen Laboratorium diese Arbeit ausgeführt wurde, danken wir für sein freundliches Interesse.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir dafür zu grossem Dank verpflichtet, dass sie dem einen von uns (M.) durch Gewährung eines Forschungsstipendiums die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte, und dafür, dass sie umfangreiche apparative Mittel zur Verfügung stellte.

Breslau, Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

(Vorläufige Mitteilung.)

Änderungen im Gefüge kristallisierter langkettiger fettsaurer Salze an den Schmelzpunkten von Stammsubstanzen.

Von

Peter A. Thiessen und **Eva Ehrlich.**

(Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 9. 32.)

An Natriumsalzen höherer Fettsäuren wurden weit unterhalb ihrer Schmelzpunkte Änderungen charakteristischer Eigenschaften beobachtet an den Schmelzpunkten der den Salzen entsprechenden Fettsäuren. Dabei zeigt die Abkühlungskurve eine Haltestrecke, der Ausdehnungskoeffizient ändert sich sprunghaft und das Raumgitter bricht partiell zusammen.

Bei Natriumpalmitat und Natriumstearat beobachteten wir das Aufschmelzen von Hydrogelen und eine sprunghafte Änderung der Solvatation sehr nahe den Schmelzpunkten der den Salzen zugrundeliegenden Fettsäuren.

Auf Grund früherer Untersuchungen [1]) an diesen Systemen hatten wir Anlass zu der Vermutung, dass die Ursache dafür im Verhalten der fettsauren Salze selbst liege, und dass bei der thermischen Behandlung von Alkalisalzen der langkettigen Fettsäuren der Schmelzpunkt der entsprechenden Fettsäure als ausgezeichneter Punkt auftrete.

Zur experimentellen Prüfung dieser Frage wurden an kristallisiertem *Na*-Stearat und *Na*-Palmitat Abkühlungskurven und Temperatur-Dichte-Diagramme aufgenommen. Am *Na*-Palmitat wurde weiterhin die Änderung des Röntgendiagrammes mit der Temperatur untersucht.

Die Abkühlungskurven wurden wegen der Kleinheit der thermischen Effekte nach einem empfindlichen Differentialverfahren aufgenommen. Bestimmt wurden die Temperaturdifferenzen zwischen

[1]) Thiessen und Spychalski, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 435. 1931.

der Substanz und ihrer unmittelbaren Umgebung in Abhängigkeit von dem Gange der Abkühlung. Die Diagramme zeigen deutliche Haltestrecken nahe den Schmelzpunkten der den Salzen zugrundeliegenden Fettsäuren.

An den entsprechenden Stellen zeigen die Temperatur-Dichte-Kurven, aufgenommen mit einem empfindlichen Dilatometer, eine sprunghafte Änderung (Zunahme) des kubischen Ausdehnungskoeffizienten.

Zur röntgenographischen Untersuchung dieser Effekte wurde aus einem konzentrierten Hydrogel von *Na*-Palmitat ein dünner Faden gezogen und dieser getrocknet. Dieses

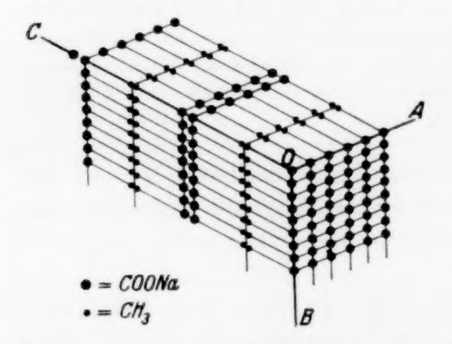


Fig. 1. Anordnung der Moleküle im stäbchenförmigen Seifenmicell. (Faserachse parallel *OB*.)

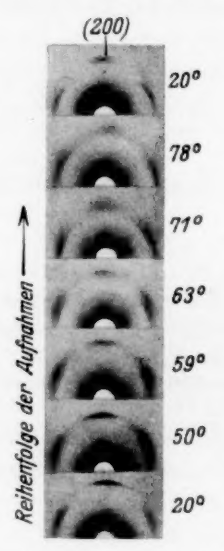


Fig. 2. Änderung der Röntgendiagramme eines Fadens von *Na*-Palmitat mit steigenden Temperaturen (Smp. von *Na*-Palmitat ~ 260°; Smp. von Palmitinsäure 62°).

Stäbchen, das ein sehr klares Faserdiagramm ergibt, wurde in einer heizbaren Kammer mit Cu_K-Strahlung bei verschiedenen Temperaturen unterhalb und oberhalb des Schmelzpunktes der Palmitinsäure (62°) untersucht. Die Anordnung der Moleküle im Faden, wie sie sich aus dem Diagramm ergibt, ist in Fig. 1 dargestellt. Bei steigenden Temperaturen zeigen die Diagramme (Fig. 2), dass im Interferenzschema die Reflexsysteme sämtlicher Netzebenenscharen, die den Begrenzungsflächen des Elementarkörpers parallel laufen, bis zum Schmelzpunkt der Fettsäure vorhanden sind. Bei Steigerung der Temperatur über 62° bleiben die Reflexe der Netzebenenscharen *COA* und *BOA* erhalten; die Reflexe der Netzebenenscharen *COB* [(200) in Fig. 2]

werden bereits dicht oberhalb 62° unscharf; die Unschärfe nimmt mit steigender Temperatur stark zu und führt schliesslich zum fast völligen Verschwinden dieser Reflexe (bei etwa 80°[1])). Diese Veränderungen sind reversibel.

Nach diesem Befunde beginnen die Ketten des fettsauren Salzes nahe dem Schmelzpunkt der dem Salz zugrundeliegenden Fettsäuren parallel den Ebenen *COA*, in der Richtung *OA*, also parallel den Molekülachsen *c* und senkrecht zur Faserachse *b*, stark zu schwingen, bis ihnen schliesslich in Richtung der *a*-Achse kein definierter Platz mehr zukommt.

Die Alkalisalze höherer Fettsäuren zeigen ähnliche Effekte, wie beim Schmelzpunkt der Fettsäure, auch beim Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs mit entsprechender *C—H*-Kette. So erhält man in der Temperatur-Dichte-Kurve des *Na*-Stearats eine Richtungsänderung nahe 28°, dem Schmelzpunkt des Octadecans. Der Effekt ist in diesem Falle viel kleiner als am Schmelzpunkt der Fettsäure.

Für Erscheinungen der hier beobachteten Art, bei denen charakteristische Eigenschaften von Stammsubstanzen wieder auftreten, schlagen wir als Bezeichnung „genotypische Effekte" vor. Diese haben in den vorliegenden Fällen ihre Ursache sicherlich in dem eigenartigen Dualismus der Gitterbindungen in diesen Körpern. In den Fettsäuren und fettsauren Salzen bestehen Netzebenenscharen, die fast ausschliesslich durch polare Ionenbindung der Carboxylgruppen aufeinander einwirken (vgl. in Fig. 1 die Netzebenenscharen analog *AOB*) neben Netzebenenscharen, in denen die Kohäsionskräfte der langen Ketten die Bindung massgebend beeinflussen (in Fig. 1 die Netzebenenscharen analog *AOC* und *BOC*). Danach sollte die Grösse dieser genotypischen Effekte abhängen von der Kettenlänge der Moleküle. Diesbezügliche Untersuchungen sind im Gange, ebenso wie solche über die Wärmetönung an den genotypischen Punkten.

Für die Deutung dieser Befunde erscheint die Auffassung naheliegend, dass die hier beobachtete charakteristische, in ihrem Beginn an genetisch ausgezeichnete Punkte gebundene Auflockerung des räumlichen Gefüges bei diesen Körpern bestimmt wird durch die Temperaturabhängigkeit der Molkohäsion der langen Ketten. Dafür

---

[1]) Die Originale zeigen diese Änderungen viel klarer als die Reproduktionen.

spricht besonders das Auftreten der röntgenographisch festgestellten Schwingung der Ketten in den Ebenen, in denen die parallelen Moleküle den grössten Abstand haben [Abstände längs der b-Achse (Faserperiode) 4·9 Å, längs der a-Achse 7·5 Å].

Wir sind der Meinung, dass solche genotypische Effekte nicht auf den Fall der fettsauren Salze beschränkt sind, sondern sicherlich dann auftreten, wenn bei einem Dualismus zwischen Ionenbindung und Molkohäsion im Raumgitter die eine Art von Bindungskräften neben der anderen nicht zu vernachlässigen ist, und wenn beide in verschiedenen Richtungen des Gitters getrennt wirken können.

Berichtigung zu der Mitteilung: „Empfehlung bestimmter thermodynamischer Formelzeichen seitens der Deutschen Bunsengesellschaft".

Im Auftrage mitgeteilt von A. Eucken und K. Fajans.

(„Zeitschrift für physikalische Chemie", Abt. B, Bd. 18, Heft 6. 1932.)

Auf S. 442, Zeile 7, soll es heissen:

$$\Delta U = A + Q \quad \text{oder} \quad \Delta U = -\not{A} - \not{Q}.$$

Der in der Mitteilung unter $\not{A}$ zu findende Strich ist durch Spiessen des Satzes entstanden.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Über den Raman-Effekt einiger anorganischer Halogenide im flüssigen und gasförmigen Zustand.

Von

H. Braune und G. Engelbrecht.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 23. 9. 32.)

Die Raman-Spektren der geschmolzenen und dampfförmigen Quecksilberhalogenide wurden untersucht. Im Dampfzustande ist die Frequenz der inaktiven Schwingung innerhalb der Versuchsfehler der Dissoziationswärme proportional; in der Schmelze (und in Lösung) zeigen sich dagegen systematische Abweichungen. Die Differenz der Frequenz im gasförmigen und geschmolzenen Zustande wächst mit dem Grade der Polarität der Bindung, ein Verhalten, welches auch an den Trihalogeniden von *P*, *As* und *Sb* bestätigt werden konnte.

Vor einiger Zeit berichteten wir über Versuche, die den Raman-Effekt an Lösungen einiger Salze, besonders der Quecksilberhalogenide, zum Gegenstand hatten[1]). Diese Versuche wurden inzwischen auf die Schmelzen und Dämpfe der Quecksilberhalogenide sowie einiger Trihalogenide der Elemente der fünften Gruppe ausgedehnt, worüber im folgenden berichtet werden soll.

Die Beobachtung des Raman-Effekts der zum Teil ziemlich hochsiedenden Stoffe im Dampfzustand erforderte den Aufbau einer besonderen Apparatur. Das benutzte Beobachtungsrohr aus Supraxglas war 550 mm lang und 40 mm weit. Der hintere Teil des Rohres war nach Wood[2]) gebogen und am Ende verjüngt; hier wurde die Substanz mit Hilfe eines Ansatzrohres nach Evakuieren eindestilliert, worauf abgeschmolzen wurde. Dieses hintere Ende des Rohres lag in Russ eingebettet; hierdurch wurde ein recht guter schwarzer Hintergrund erzielt. Im vorderen Teil des Rohres, der birnenförmig gestaltet und am Ende durch eine planparallel aufgeschmolzene Glasplatte von 18 mm Durchmesser verschlossen war, waren zwei Platinblenden zur Begrenzung des Strahlenganges eingebaut. Das Rohr lag in einem trogartigen Aluminiumblock von 60 cm Länge, der elektrisch geheizt werden konnte. Die untere, offene Seite des Troges war durch ein aufgeschraubtes Eisenblech verschlossen, welches einen etwa 4 cm

[1]) W. Braune und G. Engelbrecht, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 1. 1930.
[2]) R. W. Wood, Phil. Mag. **6**, 729. 1928.

breiten und 20 cm langen Schlitz trug. Dieser befand sich unmittelbar über der horizontal brennenden Quecksilberlampe. Ein hinter dem Beobachtungsrohr angebrachtes zylindrisch gebogenes Silberblech diente zur Erhöhung der Lichtintensität. Die beleuchtete Rohrlänge betrug 15 cm. Das vordere Ende des Glasrohres lag in einer Bohrung der Endfläche des Ofens; daran schloss sich noch ein 7 cm langes heizbares Silberrohr zur Vermeidung von Kondensation am vorderen Ende des Beobachtungsrohres. Der ganze Ofen war durch Diatomitsteine isoliert. Mit dieser Anordnung liessen sich Beobachtungen bei Temperaturen bis über 400° ausführen. Das aus dem Rohr austretende Licht wurde durch eine Linse auf dem Spektrographenspalt gesammelt. Die Intensität des Raman-Effekts bei Gasen ist bekanntlich gering; die an sich naheliegende Verwendung von ultravioletten Erregerfrequenzen, die wegen des ν^4-Gesetzes der Streuintensität eine erhebliche Abkürzung der Belichtungszeit erlaubt hätte, war wegen der starken Absorption in diesem Gebiet unmöglich. Da auch der Gasdruck nicht sehr hoch gewählt werden konnte (höchstens wurden 2 Atm. verwendet), resultierten ziemlich lange Expositionszeiten.

Die Trihalogenide der fünften Gruppe im flüssigen Zustand wurden mit Hilfe der in den früheren Mitteilungen erwähnten Anordnung nach Wood untersucht. Für die relativ hochschmelzenden Quecksilberhalogenide wurde ein vertikal eingespanntes Reagensrohr verwendet, in welches die Substanz eingefüllt wurde. Die Beleuchtung erfolgte von unten; das in horizontaler Richtung gestreute Licht wurde durch eine Linse auf den Spektrographenspalt konzentriert. Als dunkler Hintergrund wurde ein mit schwarzem Papier verschlossenes Eisenrohr verwendet. Die Heizwirkung der Lampe wurde nach Bedarf durch eine kleine Bunsenflamme unterstützt.

Die Aufnahmen der geschmolzenen Quecksilberhalogenide zeigen auf schwachem kontinuierlichem Grunde sehr kräftige Linien, die stark verbreitert sind, mit recht scharfen Begrenzungen an beiden Seiten, ohne sehr ausgesprochenes Intensitätsmaximum. Die Aufnahmen ergaben für $HgCl_2$ ausser der in Lösung beobachteten Frequenz noch sehr schwach eine weitere bei $\Delta\nu = 376$, die offenbar der von P. Krishnamurti[1]) im festen Zustand beobachteten $\Delta\nu = 381$ entspricht. — $HgBr_2$ ist in der Schmelze gelb gefärbt und lieferte daher nur Raman-Linien zur grünen und den beiden gelben Hg-Linien. Die

[1]) P. Krishnamurti, Indian J. Physics 5, 113. 1930.

RAMAN-Linien des $HgBr_2$ sind ebenfalls verbreitert, doch nicht so stark wie die des $HgCl_2$, ihre Intensität ist deutlich höher. Schon nach 7 Minuten Exposition war bei der einfachen Anordnung der STOKESsche und anti-STOKESsche Trabant zur grünen *Hg*-Linie deutlich zu sehen, während bei $HgCl_2$ unter gleichen Verhältnissen der STOKESsche Trabant zu dieser Linie nach einstündiger Exposition erst ganz schwach zu erkennen war. Beim $HgBr_2$ konnte keine Frequenz gefunden werden, die der zweiten sehr schwachen Frequenz des $HgCl_2$ entsprochen hätte. Auch im festen Zustand wurde von KRISHNAMURTI[1]) nur eine Frequenz beobachtet. — HgJ_2 konnte wegen zu starker Absorption im geschmolzenen Zustand nicht untersucht werden. — Die Ergebnisse an geschmolzenem $HgCl_2$ und $HgBr_2$ sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

	Erregerlinie	RAMAN-Linie	$\Delta\nu$		Geschätzte Intensität
$HgCl_2$	22943	22567	376*	st	0
	22943	22615—22644	314 (299—328)	st	5
	22943	23240—23267	311 (297—324)	ast	3
	24522	24183—24208	326* (314—339)	st	0
	24711	24384—24411	314 (300—327)	st	4
	24711	25014—25043	317 (303—332)	ast	2
$HgBr_2$	17271	17466	195*	ast	1
	17331	17532	201*	ast	1
	18312	18103—18121	201 (193—209)	st	6
	18312	18494—18508	189 (182—196)	ast	4

Mittelwerte: $HgCl_2$ $\Delta\nu_1 = 314$ cm^{-1},
$\Delta\nu_2 = 376$ „
$HgBr_2$ $\Delta\nu = 195$ „

Die mit einem Stern versehenen Linien mussten zur Ausmessung anpunktiert werden und besitzen daher einen geringeren Genauigkeitsgrad; zur Mittelbildung sind sie nicht verwendet.

Auch im Dampfzustand ist die Intensität des RAMAN-Effekts bei $HgBr_2$ erheblich grösser als bei $HgCl_2$. Diese Beobachtung an Schmelze und Dampf entspricht unseren früheren Erfahrungen an Lösungen; dort zeigte sich eine Abnahme der Intensität in der Richtung $HgJ_2 \rightarrow HgBr_2 \rightarrow HgCl_2$, also mit wachsendem Grade der Polarität der Bindung, wie dies ähnlich auch von P. KRISHNAMURTI[2]) an festen Stoffen beobachtet und seither von G. PLACZEK[3]) theoretisch begründet wurde. — HgJ_2-Dampf absorbiert in der Gegend der bevorzugten

[1]) P. KRISHNAMURTI, Indian J. Physics **6**, 7. 1931. [2]) P. KRISHNAMURTI, loc. cit. [3]) G. PLACZEK, Z. Physik **70**, 84. 1931.

Erregerlinie 4358 ziemlich stark, so dass die zu dieser Linie gehörenden Trabanten erst nach längerer Exposition sichtbar werden. Dass jedoch die Intensität des RAMAN-Effekts sehr gross ist, erkennt man daraus, dass die Trabanten bereits bei einer recht geringen Schwärzung der unverschobenen gestreuten Linie erscheinen. — Bei allen drei Salzen wurde nur eine Frequenz beobachtet, die der in Lösung gefundenen entspricht. Die Linien waren recht scharf.

Tabelle 2. $HgCl_2$: Druck 1160 mm, Temperatur 335°, Exposition 90 Stunden. $HgBr_2$: Druck 1140 mm, Temperatur 350°, Exposition 210 und 24 Stunden. HgJ_2: Druck 910 mm, Temperatur 390°, Exposition 100 Stunden.

	Erregerlinie	RAMAN-Linie	$\Delta\nu$	Intensität
$HgCl_2$	22943	22588	355	2 st
	22943	23298	355	1 ast
$HgBr_2$	22943	22724	219	4 st
	24711	24931	220	1 ast
HgJ_2	22943	22792	151	3 st
	22943	23103	160	1 ast

Die anti-STOKESsche Linie zu 22943 und die STOKESsche zu 24711 werden durch Quecksilberlinien verdeckt.

In unseren früheren Mitteilungen[1]) war die bei den gelösten *Hg*-Halogeniden beobachtete Frequenz der inaktiven Schwingung des geradlinigen Moleküls zugeordnet und ferner die Auffassung vertreten worden, dass die in den HgX_4''-Komplexen auftretende, etwas geringere Frequenz ebenfalls die (radialsymmetrische) Schwingung der Halogenatome gegen das Zentralatom darstellt. Es war dort auch gezeigt worden, dass für die *Hg*-Halogenide annähernd Proportionalität zwischen der Bindungskraft und der Dissoziationswärme des Halogeniddampfes in *Hg* und Halogenatome besteht[2]). In der Tabelle 3 sind

[1]) Loc. cit. und H. BRAUNE und G. ENGELBRECHT, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 409. 1931. [2]) In unserer früheren Mitteilung wurde unter Annahme der Proportionalität von D und f aus der an $Hg(CN)_2$ beobachteten Frequenz der CN-Gruppen gegen das *Hg* die Dissoziationswärme des $Hg(CN)_2$ und daraus die Wärmetönung der Bildung von $(CN)_2$ aus $2\,CN$ geschätzt. Die Zahlen sind dort durch ein Versehen entstellt, das bei dieser Gelegenheit richtiggestellt sei. Es ergibt sich in Wirklichkeit als Dissoziationswärme des $Hg(CN)_2$ 52 kcal und die Wärmetönung der Bildung von $(CN)_2$ zu 46 kcal. Der Wert dürfte merklich zu niedrig sein, was sich aber aus der Unsicherheit der Grundlagen erklärt.

die Zahlen für Dampf, Lösung und Schmelze zusammengestellt. In der dritten Spalte ist die aus $\Delta\nu$ berechnete Bindungskraft, in der vierten die Dissoziationswärme, in der letzten der Quotient beider Grössen aufgeführt.

Tabelle 3.

	$\Delta\nu$	$f \cdot 10^{-5}$	D in kcal	$\frac{D}{f} \cdot 10^5$
		Dampf.		
$HgCl_2$	355	2·626	104	39·2
$HgBr_2$	220	2·245	89	39·2
HgJ_2	155	1·725	68·3	39·5
		Lösung in Äthylessigester bzw. Alkohol[1]).		
$HgCl_2$	331	2·29	104	45·5
$HgBr_2$	205	1·97	89	45·1
HgJ_2	150	1·68	68·3	41·0
CdJ_2	133	1·32	95·8	74·5
		Schmelze.		
$HgCl_2$	314	1·99	104	52·3
$HgBr_2$	195	1·78	89	50·0

Die Zahlen zeigen, dass im Gaszustand für die *Hg*-Halogenide die Proportionalität zwischen f und D durchaus innerhalb der Fehlergrenzen erfüllt ist. Man wird hieraus wohl auf einen ausserordentlich ähnlichen Verlauf der Potentialkurven der drei Quecksilberhalogenide[2]) zu schliessen haben. In Lösung zeigt sich, dass ein schwacher, aber deutlicher Gang vorliegt in dem Sinne, dass $\frac{D}{f}$ mit wachsender Polarität zunimmt. Diesem Verhalten entspricht auch, dass für das wesentlich stärker polare CdJ_2 $\frac{D}{f}$ einen erheblich höheren Wert besitzt. In der Schmelze scheint dieser Gang noch wesentlich ausgeprägter zu sein.

[1]) $HgCl_2$ wurde in Essigester, $HgBr_2$ in Essigester und Alkohol, HgJ_2 und CdJ_2 nur in Alkohol untersucht. Aus der Gleichheit der bei $HgBr_2$ in beiden Lösungsmitteln beobachteten Frequenzen darf geschlossen werden, dass die Zahlen unter sich vergleichbar sind. [2]) K. Wieland (Z. Physik **76**, 801. 1932. **77**, 157. 1932) betrachtet auf Grund ihres Absorptions- und Fluorescenzspektrums die drei *Hg*-Halogenide im Dampfzustand als Atommoleküle.

Übrigens scheinen CdJ_2 und $CdBr_2$ unter sich eine ähnliche Proportionalität zwischen D und f aufzuweisen. Für CdJ_2 hatten wir gefunden, dass in wässeriger Lösung die Frequenz der inaktiven Schwingung nicht mit merklicher Intensität auftrat, sondern nur ein offenbar von Komplexen herrührendes schwaches verwaschenes Band. Nach freundlicher brieflicher Mitteilung von V. Kondratieff besitzt CdJ_2 in Alkohol eine deutliche Frequenz von 135 cm^{-1}. Wir fanden daraufhin in Übereinstimmung damit den Wert 133 cm^{-1}.

Tabelle 4. CdJ_2 in Alkohol.

Erregerfrequenz	Raman-Frequenz	$\Delta\nu$	
22943	22008	135	st
24711	24842	131	ast

Eine alkoholische Lösung von Na_2CdJ_4 zeigte dagegen eine Raman-Frequenz von 109 cm^{-1}.

Tabelle 5. Na_2CdJ_4 in Alkohol.

Erregerfrequenz	Raman-Frequenz	$\Delta\nu$	
22943	22838	105	st
24711	24597	114	st
24711	24830	109	ast

Der Quotient der Komplexfrequenz und der Frequenz des CdJ_2 beträgt hier ebenso, wie dies bei den Quecksilbersalzen gefunden worden war, 0·82. — $CdBr_2$ lässt sich in Alkohol wegen zu geringer Löslichkeit nicht untersuchen; in wässeriger Lösung wird, wie bei CdJ_2, nur eine sehr schwache diffuse Linie beobachtet, die offenbar, wie dort, von Komplexbildung herrührt. Sie liegt an der gleichen Stelle, an der in wässeriger K_2CdBr_4-Lösung die Linie des Komplexes auftritt ($\Delta\nu = 160$).

Tabelle 6. K_2CdBr_4 in wässeriger Lösung.

Erregerlinie	Raman-Linie	$\Delta\nu$	
22943	22788	155	st
22943	23104	161	ast
24711	24871	163	ast

Für K_2CdJ_4 in wässeriger Lösung hatten wir früher gefunden $\Delta\nu = 118$. Wenn, was nach dem Obigen wohl angenommen werden

darf, für die beiden Salzpaare in wässeriger Lösung die Beziehung $\frac{\Delta\nu_{Cd\,Hal''_4}}{\Delta\nu_{Cd\,Hal_2}} = 0{\cdot}82$ gilt, dann würden die Frequenzen von CdJ_2 und $CdBr_2$ in wässeriger Lösung 144 bzw. 196 cm^{-1} sein. Daraus folgt $f_{CdJ_2} = 1{\cdot}54 \cdot 10^5$ und $f_{CdBr_2} = 1{\cdot}81 \cdot 10^5$. Die Dissoziationswärme des CdJ_2 beträgt nach den thermochemischen Daten (bei Verwendung der aus Dampfdruckmessungen von G. C. Schmidt und R. Walter[1]) zu 29·2 kcal berechneten Verdampfungswärme) 95·8 kcal, die des Bromids 122·8 kcal, wenn in Ermanglung von Dampfdruckwerten die Verdampfungswärme des $CdBr_2$ nach der Troutonschen Regel (wobei der Wert des Koeffizienten gleich dem des CdJ_2 gesetzt wird) zu 32 kcal angenommen wird. Mit diesen Zahlen folgt $\frac{D}{f}$ für $CdBr_2$ zu 67·5, für CdJ_2 zu 62·2 (in wässeriger Lösung) ($f_{CdBr_2} = 1{\cdot}81 \cdot 10^5$, $f_{CdJ} = 1{\cdot}54 \cdot 10^5$). Der Unterschied ist von ähnlicher Grössenordnung, wie er oben für $HgBr_2$ und HgJ_2 in alkoholischer Lösung gefunden wurde.

Ein Vergleich der Frequenzen der Quecksilberhalogenide im dampfförmigen, flüssigen und gelösten Zustand lehrt, dass recht erhebliche Differenzen auftreten; die Frequenz im gasförmigen System ist stets grösser. Es liegen in dieser Richtung noch wenig vergleichende Beobachtungen vor. Das vorhandene Material findet sich in der Monographie von K. W. F. Kohlrausch „Der Smekal-Raman-Effekt" zusammengestellt. Es wird dort hervorgehoben, dass bei sechs untersuchten, einfach gebauten Stoffen unpolaren Charakters (H_2, N_2, O_2, CH_4, C_2H_4 und N_2O) die Raman-Frequenz auffällig unempfindlich ist gegen Änderungen des Aggregatzustands; die Abweichungen liegen im allgemeinen innerhalb der Fehlergrenzen. Dagegen findet man bei den nicht streng unpolar gebauten Molekülen stets Unterschiede in dem Sinne, dass die Frequenz in der Schmelze gegenüber dem Gas etwas erniedrigt erscheint. Die höchsten Differenzen treten bei HBr und HCl mit 2·8 und 3% auf. Die bei den Hg-Halogeniden von uns beobachteten Differenzen sind dagegen sehr viel grösser, z. B. bei $HgCl_2$ 11·6%. Die Erniedrigung der Frequenz im flüssigen Zustand lässt sich qualitativ erklären entweder durch Annahme einer Koppelung zwischen den Molekülen, d. h. Vergrösserung der schwingenden Massen oder durch Verringerung der Bindungskräfte infolge der Wirkung benachbarter Moleküle; beide Effekte müssten mit der Stärke der zwischenmolekularen Kräfte anwachsen, die Differenz ist daher

[1]) G. C. Schmidt und R. Walter, Ann. Physik **72**, 565. 1923.

um so grösser zu erwarten, je ausgeprägter die polare Natur der Bindung ist. Hiermit scheint das vorhandene Versuchsmaterial im Einklang zu stehen. Zur weiteren Ergänzung wurden von uns noch Beobachtungen angestellt an PCl_3, $AsCl_3$, $SbCl_3$, $AsBr_3$ und $SnCl_4$. Im flüssigen Zustand sind diese Stoffe, ausser $AsBr_3$, bereits mehrfach untersucht [1]). Die von uns gefundenen Werte stimmen mit denen der anderen Autoren gut überein. Unsere Ergebnisse an $AsBr_3$ seien ausführlicher wiedergegeben. Die Substanz ist deutlich gelb gefärbt, die Färbung bleibt auch nach wiederholtem Destillieren über *As* und Umkristallisieren erhalten. Das Spektrum schneidet daher in der Gegend von 5000 Å ab. Doch gelang es, ein intensives RAMAN-Spektrum zur grünen *Hg*-Linie 5461 zu erhalten. Die Intensität ist so gross, dass auch die anti-STOKESschen Linien viel früher erscheinen, als die zahlreichen schwächeren *Hg*-Linien in diesem Gebiet. Ferner traten die anti-STOKESschen Linien zur gelben *Hg*-Doppellinie schon nach 1 Stunde Belichtungszeit auf, die entsprechenden STOKESschen Linien konnten wegen der Unempfindlichkeit der Platte im Gelbrot nicht mehr beobachtet werden.

Tabelle 7. $AsBr_3$ flüssig.

Erregerlinie	RAMAN-Linie	$\Delta\nu$	Intensität
17271	17550	280	1 ast
17331	17433	102	2 ast
17331	17464	133	1 ast
17331	17607	276	2 ast
18312	18039	273	10 st
18312	18184	128	6 st
18312	18217	95	6 st
18312	18408	96	4 ast
18312	18442	130	4 ast
18312	18584	272	4 ast

Auch bei den Halogenverbindungen der fünften Gruppe ist übrigens der Parallelismus zwischen Intensität des RAMAN-Spektrums und unpolarem Charakter der Bindung sehr ausgeprägt. Die Intensität nimmt ab von $AsBr_3$ nach $AsCl_3$ und von PCl_3 über $AsCl_3$ nach $SbCl_3$.

In Dampfform tritt von den vier Frequenzen auf unseren Platten im allgemeinen wegen der trotz langer Exposition (100 bis 200 Stunden)

[1]) Literatur bei KOHLRAUSCH (SMEKAL-RAMAN-Effekt) sowie P. KRISHNAMURTI, Nature **125**, 892. 1930. A. LANGSETH, Z. Physik **72**, 350. 1931. S. VENKATESWARAN, Indian J. Physics **6**, 275. 1931.

schwachen Belichtung nur die höchste, die auch in der Flüssigkeit die stärkste ist, deutlich auf (hierbei schwingt das elektrische Moment in Richtung der Pyramidenhöhe, während die Halogenatome symmetrisch ausweichen). Nur beim PCl_3 sind andeutungsweise auch die beiden niedrigen Frequenzen zu erkennen. Die Versuchsdaten waren die folgenden:

PCl_3:	Temperatur 110° C,	Druck 1140 mm,	Exposition 170	Stunden
$AsCl_3$:	„ 150° C,	„ 1065 „ ,	„ 94	„
$AsBr_3$:	„ 240° C,	„ 1500 „ ,	„ 160	„
$SbCl_3$:	„ 250° C,	„ 1290 „ ,	„ 130	„

Die von uns gemessenen Werte im flüssigen und gasförmigen Zustand finden sich in Tabelle 8.

Tabelle 8.

	Flüssigkeit	Dampf	Differenz in Proz.
PCl_3	189	—	—
	259	—	—
	489	—	—
	511	523	2·3
$AsCl_3$	155	—	—
	196	—	—
	367	—	—
	405	422	4·0
$SbCl_3$	134	—	—
	165	—	—
	320	—	—
	360	382	5·8
$AsBr_3$	96	—	—
	129	—	—
	273	287	(4·9)

$SnCl_4$ ergibt im Dampfzustand (Versuchstemperatur 145°, Druck 1230 mm, Exposition 112 Stunden) ein schönes Spektrum, bestehend aus zwei recht scharfen Linien, die in ihrer Lage genau mit den beiden Frequenzen $\Delta\nu_3 = 367$ und $\Delta\nu_4 = 400\ \mathrm{cm}^{-1}$ der flüssigen Verbindung zusammenfallen. Die beiden Frequenzen $\Delta\nu_1 = 108$ und $\Delta\nu_2 = 134\ \mathrm{cm}^{-1}$ konnten auf der Aufnahme des Dampfes nicht gefunden werden. Die bei Aufnahmen im Dampfzustand viel grössere relative Intensität der Erregerlinien erschwerte die Beobachtung dieser nahe benachbarten Linien. — Von CCl_4 im Dampfzustand konnte merkwürdigerweise kein Raman-Spektrum erhalten werden trotz 110 Stunden Exposition,

während das Spektrum der flüssigen Substanz bekanntlich besonders intensiv ist.

Die Differenz der Frequenzwerte im gasförmigen und flüssigen Zustand wächst nach unseren Befunden sowohl in der Reihe der *Hg*-Halogenide als auch bei den Trichloriden der fünften Gruppe deutlich mit der Zunahme des polaren Charakters. Einer schärferen Fassung dieser Aussage ist einigermassen hinderlich die Schwierigkeit, den Grad der Abweichung vom unpolaren bzw. der Annäherung an den polaren Typus zahlenmässig zu charakterisieren. Offenbar ist die Grösse des Dipolmoments der Bindung von ausschlaggebendem Einfluss, weil die Grösse der intermolekularen Kräfte hiervon sehr stark abhängt. Im folgenden ist die Berechnung der Dipolmomente der Bindungen in etwas roher Weise so versucht, dass unter Zugrundelegung der Ionen-

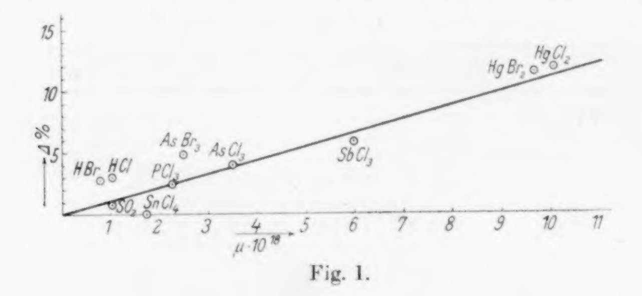


Fig. 1.

radien nach GOLDSCHMIDT (die freilich für feste Körper gelten und nicht einmal dort ganz feste Werte besitzen) zunächst die Verbindung als aus starren Ionen bestehend aufgefasst wurde; von dem danach berechneten Moment der Bindung wurde das induzierte Moment abgezogen, wobei nur die Wirkung des positiven auf das negative Ion berücksichtigt wurde. In dieser Weise folgt als Moment der Bindung:

$$\mu = e(r_K + r_A)\left(1 - \frac{n\alpha}{(r_K + r_A)^3}\right);$$

n = Zahl der Ladungen des Kations, α = Polarisierbarkeit des Anions. Die Ionenradien wurden den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH entnommen, nur für $P^{\cdot 3}$ wurde der Radius zu 0·55 Å geschätzt.

Die Resultate dieser Rechnung sind aus der Fig. 1 zu ersehen, in welche auch noch HCl, HBr und SO_2 aufgenommen sind. Für HCl und HBr wurden die gemessenen Dipolmomente eingesetzt, für SO_2 wurde aus dem gemessenen Dipolmoment ($1{\cdot}7 \cdot 10^{-18}$) und dem

Winkel am S-Atom[1]) das Moment der $S-O$-Bindung zu $1 \cdot 10^{-18}$ berechnet. Die Figur zeigt den Parallelismus zwischen der frequenzerniedrigenden Wirkung der Molekularkräfte mit der Grösse des Bindungsmoments mit grosser Deutlichkeit; es scheint annähernde Proportionalität zwischen beiden Grössen zu bestehen. Eine strenge Beziehung kann kaum erwartet werden; abgesehen davon, dass die Berechnung des Bindungsmoments auf wenig sicherer Grundlage beruht, spielen auch vermutlich Abschirmungswirkungen eine Rolle, wie dies z. B. sich in der auffallend kleinen Differenz beim $SnCl_4$ äussert. — Bemerkt sei übrigens noch, dass für $AsBr_3$ die Grösse der Differenz sich nicht mit voller Sicherheit angeben lässt. Hier liegen die beiden höchsten Frequenzen in der Flüssigkeit so nahe beieinander, dass sie nicht getrennt werden können. Die Messung bezieht sich daher auf den Schwerpunkt beider Linien; die gefundene Differenz gasförmig—flüssig hat aus diesem Grunde nur die Bedeutung eines oberen Grenzwertes, der wahre Wert dürfte um etwa 1% tiefer liegen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit.

1) Nach Kohlrausch (Smekal-Raman-Effekt, S. 185) $\alpha = 62°$.

Hannover, Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule.
August 1932.

Die Kristallstruktur der Boride der Zusammensetzung MeB_6.

Von

M. v. Stackelberg und **F. Neumann.**

(Aus der physikal.-chem. Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 12. 10. 32.)

Durch Pulveraufnahmen wird die Struktur der Boride CaB_6, SrB_6, BaB_6, LaB_6, CeB_6, PrB_6, NdB_6 und ErB_6 ermittelt.

Die Erdalkalimetalle *Ca*, *Sr* und *Ba*, die seltenen Erdmetalle und das *Th* bilden Boride der Zusammensetzung MeB_6. Die Unabhängigkeit dieser Zusammensetzung von der normalen Wertigkeit des metallischen Partners der Verbindung macht es wahrscheinlich, dass diese Stoffe — ähnlich wie die Carbide der Zusammensetzung MeC_2[1]) — alle ein gleiches einfaches Bauprinzip aufweisen, welches die auffallende Zusammensetzung bedingt. Es schien von Interesse, dieses Bauprinzip aufzuklären.

Die Boride des *Ca*, *Sr* und *Ba* wurden zuerst von Moissan und Williams[2]) durch Reduktion der Borate mit *Al* im elektrischen Lichtbogenofen erhalten. Geelmuyden[3]) stellte CaB_6 durch Zusammenschmelzen von CaC_2 und B_2O_3 dar; Jüngst und Mewes[4]) gewannen es aus $CaCl_2$ oder CaF_2 und Bor; Stock und Holle[5]) aus *Ca*-Metall und B_2O_3. Das beste Verfahren wird von Andrieux[6]) angegeben. Er elektrolysiert bei 1000° ein geschmolzenes Gemisch des Borats und Fluorids des betreffenden Metalls. An Stelle des Borats wird auch ein Gemisch von B_2O_3 und Metalloxyd oder -carbonat benutzt. An der Kathode (Graphittiegel) scheidet sich das Borid in feinkristalliner Form neben etwas amorphem Bor ab.

Über die Kristallform machen Moissan[2]) und Andrieux[3]) die Angabe, dass diese Verbindungen kleine Würfel bilden. G. Allard[7]) hat kürzlich röntgenographische Untersuchungen am ThB_6 angestellt. Er findet, dass die Pulveraufnahmen sich kubisch indizieren lassen mit einem Formelgewicht in der Elementarzelle. Die *Th*-Atome bilden

---

[1]) Vgl. M. v. Stackelberg, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 437. 1930. [2]) H. Moissan und P. Williams, C. r. **125**, 629. 1897. Bl. Soc. chim. France (3) **17**, 1015. 1897. [3]) Geelmuyden, C. r. **130**, 1026. 1900. [4]) E. Jüngst und R. Mewes, D.R.P. 157615. 1902. Chem. Ztrblt. **1905**, I, 195. [5]) A. Stock und W. Holle, Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2095. 1908. [6]) L. Andrieux, C. r. **182**, 126. 1926. **184**, 91. 1927. **186**, 1537, 1736. 1928. [7]) G. Allard, C. r. **189**, 108. 1929.

demnach ein einfaches kubisches Gitter. Über die Lage der B-Atome kann neben dem schweren Th-Atom röntgenographisch nichts ausgesagt werden.

Darstellung und Eigenschaften.

CaB_6 wurde zunächst nach STOCK und HOLLE[1]) durch Erhitzen von Ca-Spänen mit B_2O_3 dargestellt. Ferner wurde es aus den Elementen gewonnen durch Erhitzen eines Gemenges von Ca-Spänen und amorphem Bor im Vakuum im Quarzrohr; die Reaktion trat hierbei unter Feuererscheinung ein[2]). Am reinsten wurde das Borid nach der Methode von ANDRIEUX (siehe oben) erhalten. Nach dieser Methode wurden auch die übrigen Boride hergestellt: Ein Graphittiegel wurde in einem Kohlegriesswiderstandsofen auf 1000° erhitzt, die Reaktionsmischung darin geschmolzen, in die Schmelze eine als Anode dienende Kohleelektrode getaucht und mit dem Tiegel als Anode mit 20 Amp. (5 bis 7 Volt) 1 bis 3 Stunden (je nach den angewandten Mengen) elektrolysiert. Nach dem Erkalten wurde der Tiegelinhalt zerschlagen und mehrfach mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht. Es hinterbleibt das Borid, verunreinigt durch amorphes Bor und Graphitsplitter vom Tiegel. Durch Acetylentetrabromid (für CaB_6 mit etwas Benzol verdünnt) wurden die schweren Boride von diesen leichten Verunreinigungen getrennt. Eine vollständige Trennung von dem Bor, das zum Teil von den Boridkriställchen umgeben ist, ist schwierig und nur durch sehr feines Pulvern des Materials möglich. Hierauf wurde verzichtet, da das Bor röntgenographisch unwirksam ist und eine Analyse der Substanzen nicht beabsichtigt war[3]). Denn an der Identität der erhaltenen Stoffe mit den von ANDRIEUX (loc. cit.) sehr sorgfältig analysierten und sehr genau der Formel MeB_6 entsprechenden Stoffe war nicht zu zweifeln.

All diese Boride sind undurchsichtig, die entgegengesetzte Angabe von MOISSAN (loc. cit.) beruht sicher auf einer Täuschung durch metallische Reflexe von der Oberfläche der Kriställchen. Die Boride der Erdalkalimetalle zeigen ein schwarzglänzendes bis schwarzbraunes Aussehen, die der seltenen Erdmetalle einen starken Glanz mit dunkelstahlblauer, oft in Anlauffarben schillernder Färbung. Das LaB_6 zeigte die auffallende Erscheinung, dass es im feuchten Zustand rot war. Die Form war meist die dendritischer Gebilde, wie man sie in Lunkern kubischer Metalle findet. Dazwischen fanden sich isolierte Würfel mit einer Kantenlänge bis 0·1 mm.

Der metallische Charakter der Verbindungen ergibt sich auch aus der elektrischen Leitfähigkeit. Messungen wurden an CaB_6 und CeB_6 ausgeführt, indem das in ein Glasrohr gefüllte Pulver durch zwei Kupferstäbe zusammengepresst wurde. Es ergab sich für die spezifischen Widerstände:

$$CaB_6 = 5 \text{ Ohm}, \quad CeB_6 = 0{\cdot}10 \text{ Ohm}.$$

[1]) STOCK und HOLLE, loc. cit. [2]) Näheres siehe F. NEUMANN, Diss., Bonn 1932. [3]) Vgl. hierzu auch die nachfolgende Arbeit.

Die Werte gelten für **pulverförmige** Substanz, zeigen aber immerhin eindeutig, dass CaB_6 zwar eine geringere Leitfähigkeit besitzt als CeB_6, aber doch sicher ein metallischer Leiter ist — im Gegensatz zu CaC_2.

Die Gitterkonstanten.

Die röntgenographische Untersuchung beschränkte sich auf Pulveraufnahmen. Verwendet wurde Kupferstrahlung mit *Ni*-Filter. Die Kameras hatten einen Durchmesser von 57·2 mm. Zur genaueren Feststellung des Einflusses der „Lanthanidenkontraktion" auf die Gitterkonstanten der Boride der seltenen Erdmetalle wurden Pulveraufnahmen folgender Gemische gemacht: 1. $LaB_6 + CeB_6 + NaCl$, 2. $LaB_6 + PrB_6$, 3. $LaB_6 + NdB_6$, 4. $LaB_6 + ErB_6$, 5. $ErB_6 + NaCl$.

Tabelle 1.

	Gitterkonstante in Å	Dichte röntg.	Dichte pykn.	Molvolumen [1]	Kontraktion [2] in Proz.
CaB_6	4·15 ± 0·01	2·45 ± 0·02	2·33 [3]	43·3 ± 0·3	+ 4·8
SrB_6	4·19 ± 0·01	3·42 ± 0·02	3·28 [3]	44·6 ± 0·3	+ 16·6
BaB_6	4·28 ± 0·01	4·25 ± 0·03	4·36 [3]	47·6 ± 0·3	+ 17·6
LaB_6	4·145 ± 0·004	4·72 ± 0·01	—	43·15 ± 0·1	— 3·8
CeB_6	4·129 ± 0·004	4·81 ± 0·01	4·6 [4]	42·67 ± 0·1	— 6·7
PrB_6	4·121 ± 0·004	4·85 ± 0·01	—	42·42 ± 0·1	— 5·2
NdB_6	4·118 ± 0·004	4·94 ± 0·01	—	42·33 ± 0·1	—
ErB_6	4·102 ± 0·004	5·56 ± 0·01	—	41·84 ± 0·1	± 0
ThB_6	4·32 [5]	6·08	6·27 [5]	49·1 (?)	— 25 (?)

Sämtliche Aufnahmen zeigten sehr scharfe Linien und liessen sich einwandfrei kubisch indizieren[6]). Die Tabelle 1 enthält die berechneten Gitterkonstanten, die Molvolumina, die röntgenographischen und pyknometrischen Dichten sowie die Kontraktion in Prozenten bei der Bildung der Verbindungen aus den Elementen. Die röntgenographi-

[1]) Das Molvolumen ist aus der Gitterkonstante berechnet mit der Atomgewichtsbasis $^1/_{16}\ O = 1·65 \cdot 10^{-24}$ g. Die Molvolumina, insbesondere die Lanthanidenkontraktion, werden in einer demnächst erscheinenden Arbeit im Zusammenhang mit den Carbiden besprochen werden. [2]) Der Berechnung der Kontraktion sind folgende Atomvolumina zugrunde gelegt: *Ca* 26·0, *Sr* 34·0, *Ba* 38·2, *La* 22·0, *Ce* 20·5, *Pr* 20·8, *Er* 22·3, *Th* 19·8, *B* 3·25. Letzteres nach L. Hackspill, A. Stieber und R. Hocart, C. r. **193**, 776. 1931. [3]) H. Moissan, loc. cit. [4]) L. Andrieux, loc. cit. [5]) Nach G. Allard, C. r. **189**, 108. 1929. [6]) Die aus $Ca + B_2O_3$ und $Ca + B$ dargestellten Präparate gaben noch einige von Verunreinigungen herrührende Linien. — Tabellen der Filmvermessungen und andere Einzelheiten siehe bei F. Neumann, Diss., Bonn 1932.

schen Dichten sind mit der Annahme berechnet worden, dass der Elementarbereich je ein Formelgewicht enthält. Der Vergleich mit den pyknometrischen Dichten zeigt, dass diese Annahme zutrifft.

Die Atomlagen.

Für die Metallatome ergibt sich, da nur ein Formelgewicht im Elementarbereich enthalten ist, ein einfaches kubisches Gitter. Dem entspricht, dass systematische Auslöschungen fehlen. Die Lage der Boratome kann mit einiger Genauigkeit nur beim CaB_6 aus den Intensitäten der Debye-Linien ermittelt werden, da die schwereren Metallatome den Einfluss der Boratome zu stark unterdrücken.

Wird das Ca-Atom in 0 0 0 untergebracht, so können die Boratome in sechszähliger Lage untergebracht werden in:

I. $0\,0\,\overset{+}{\bar{u}};\ 0\,\overset{+}{\bar{u}}\,0;\ \overset{+}{\bar{u}}\,0\,0$, entsprechend einem das Ca-Atom umgebenden Oktaeder.

II. $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\overset{+}{\bar{u}};\ \frac{1}{2}\,\overset{+}{\bar{u}}\,\frac{1}{2};\ \overset{+}{\bar{u}}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$, entsprechend einem den Würfel zentrierenden Oktaeder.

III. $\frac{1}{2}\,0\,\overset{+}{\bar{u}};\ 0\,\overset{+}{\bar{u}}\,\frac{1}{2};\ \overset{+}{\bar{u}}\,\frac{1}{2}\,0$, entsprechend drei B_2-Gruppen auf den Würfelkantenmitten (oder bei grösserem u auf den Würfelflächenmitten).

Struktur I ist unwahrscheinlich, da auf einer Würfelkante von 4·14 Å ein Ca-Atom und zwei B-Atome liegen würden, während die Würfelmitte eine grosse Lücke aufweisen würde. Auch Struktur III ergäbe eine schlechte Raumerfüllung, Struktur II dagegen eine vorzügliche (vgl. Fig. 1).

Die Intensitätsauswertung entscheidet eindeutig zugunsten von Struktur II. Die Strukturfaktoren lauten für die drei Strukturen:

$$\text{I.}\quad \Sigma = F_{Ca} + 2F_B[\cos 2\pi hu + \cos 2\pi ku + \cos 2\pi lu],$$

$$\text{II.}\quad \Sigma = F_{Ca} + 2F_B[(-1)^{k+l}\cdot\cos 2\pi hu + (-1)^{h+l}\cdot\cos 2\pi ku + (-1)^{h+k}\cdot\cos 2\pi lu],$$

$$\text{III.}\quad \Sigma = F_{Ca} + 2F_B[(-1)^{k}\cdot\cos 2\pi hu + (-1)^{l}\cdot\cos 2\pi ku + (-1)^{h}\cdot\cos 2\pi lu].$$

Für das Streuvermögen der Atome wurden die F-Kurven von James und Brindley[1]) benutzt. Die Strukturfaktoren Σ wurden für $u = 0·0$ bis $0·5$ in Intervallen von $0·05$ berechnet. Die Intensitäten wurden dann durch den Ausdruck

$$H\cdot\frac{1+\cos^2 2\vartheta}{\sin^2\vartheta\cdot\cos\vartheta}\cdot|\Sigma|^2$$

[1]) R. W. James und G. W. Brindley, Z. Krist. 78, 473. 1931.

berechnet (H = Häufigkeitsfaktor). Die beobachteten Intensitäten sind geschätzt.

Für die Strukturen I und III ergibt sich bei keinem Wert von u eine Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung[1]), für die Struktur II dagegen ist mit $u = 0{\cdot}20 \pm 0{\cdot}02$ eine gute Übereinstimmung zu erzielen, wie die Tabelle 2 zeigt[2]).

Tabelle 2. Intensitätsberechnung für CaB_6 (Struktur II).

hkl	F_B	F_{Ca}	$H \cdot L \cdot \|\Sigma\|^2 \cdot 1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ für $u =$			Beob. Intensität
			0·15	0·20	0·25	
100	3·75	16·4	16·0	6·2	0·92	5
110	3·0	14·75	82·2	141	207	100
111	2·6	13·5	104	65·5	36·5	40
200	2·32	12·65	46·5	43·8	39·7	30
210	2·15	11·85	41·2	50·0	45·5	50
211	2·0	11·3	7·7	8·9	14·6	6
220	1·82	10·15	12·2	5·1	3·16	4
221	1·75	9·8	34·8	44	45	50
300			0·14	0·00	2·78	
310	1·70	9·45	27·6	29·8	23·0	30
311	1·69	9·2	12·6	8·8	10·8	10
222	1·65	9·0	10·0	0·3	0·3	—
320	1·62	8·76	1·25	2·7	8·1	3
321	1·60	8·70	20·7	12·4	6·3	15
400	1·59	8·45	3·5	5·4	7·7	8
410	1·59	8·35	9·2	2·6	0·45	15
322			5·1	11·6	21·4	
411	1·59	8·25	3·6	5·2	12·8	20
330			30·0	26·8	12·7	
331	1·58	8·15	1·5	1·5	6·6	2
420	1·58	8·05	6·4	9·8	13·7	10
421	1·55	8·00	39·4	25·5	14·5	20
332	1·55	7·95	17·5	13·5	2·8	15
422	1·52	7·85	1·95	2·15	3·40	—
430	1·50	7·78	3·23	0·36	0·54	—
500			1·35	0·96	1·35	
510	1·50	7·72	16·1	9·5	23·0	40
431			15·6	41·3	46·0	
333	1·50	7·70	0·75	1·3	4·9	40
511			31·2	39·0	14·9	

Diskussion der Struktur.

CaB_6 bildet demnach ein $CsCl$-Gitter aus Ca-Atomen und B_6-Gruppen. Die Translationsgruppe ist Γ_c, die (höchstsymmetrische) Raumgruppe O_h^1. — Die sechs B-Atome bilden einen Komplex, in dem sie sich in den Ecken eines Oktaeders befinden. Der kürzeste Ab-

[1]) Näheres siehe F. Neumann, Diss., Bonn 1932. [2]) Auch für $u = 0{\cdot}18$ und $0{\cdot}22$ wurden die Intensitäten berechnet. Die Übereinstimmung mit der Beobachtung ist nicht ganz so gut wie mit $u = 0{\cdot}20$.

stand zweier B-Atome (Kantenlänge des Oktaeders) beträgt 1·17 Å, der Abstand $Ca-B$ beträgt 3·19 Å. Die B-Atome sind somit zu einem sehr engen Komplex zusammengerückt, der Abstand von den Ca-Atomen ist dagegen sehr gross: Denkt man sich das B_6-Oktaeder aus sich berührenden Kugeln vom Durchmesser 1·17 Å aufgebaut, so berührt dies Gebilde die Ca-Atome auch dann nicht, wenn man diesen einen so grossen Durchmesser zuschreibt (4·15 Å[1]), dass sie sich gegenseitig berühren.

Das durch die elektrische Leitfähigkeit bewiesene Vorhandensein freier Elektronen deutet darauf hin, dass das Ca seine Valenzelektronen abgibt, der B_6-Komplex diese aber nicht aufzunehmen vermag — im Gegensatz zum C_2-Komplex im CaC_2. Die Anwesenheit von Metallionen ist für die Boride der seltenen Erden durch magnetische Untersuchungen (siehe die nachfolgende Arbeit) nachgewiesen worden. Hier werden drei Valenzelektronen abgegeben. Interessant ist es in diesem Zusammenhang, dass es neuerdings ANDRIEUX[2]) gelungen ist, auch Boride der Alkalimetalle wie NaB_6 darzustellen, wenn auch nicht rein, so doch im Gemisch mit CaB_6 oder CeB_6.

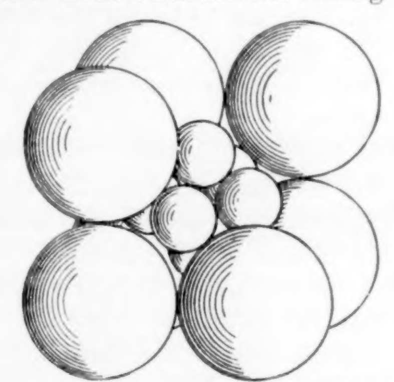


Fig. 1. Die CaB_6-Struktur. (Ein Eck-Ca-Atom ist fortgelassen worden.)

Die Deutung der Bindungsverhältnisse im B_6-Komplex bietet ähnliche Schwierigkeiten wie die der Borane. An Valenzelektronen stehen dem Komplex $3 \cdot 6 = 18$ zur Verfügung. Hinzu kommt eventuell noch eine Mitwirkung der beiden Valenzelektronen des Ca-Atoms. An kürzesten Verbindungslinien benachbarter B-Atome gibt es im Oktaeder 12 (Oktaederkanten); 12 gewöhnliche homöopolare Bindungen würden aber 24 Valenzelektronen beanspruchen. Diese Verhältnisse legen einerseits die Vermutung nahe, dass beim Bor als dem elektronenärmsten Metalloid eine Mitwirkung der K-Elektronen bei der chemischen Bindung in Frage kommt[3]); andererseits deutet die Abgeschlossenheit und Persistenz der B_6-Gruppe darauf hin, dass hier vielleicht eine

[1]) Durchmesser im Ca-Metallgitter: 3·93 Å. [2]) L. ANDRIEUX, C. r. **194**, 1537. 1932. [3]) Vgl. hierzu E. MÜLLER, Z. anorg. Ch. **176**, 205. 1929.

zentrosymmetrische Bindung ähnlich der des Benzolringes vorliegt. Doch haben diese Spekulationen wenig Zweck, solange nicht eine grössere Zahl von Boriden verschiedener Typen untersucht worden ist. Von uns durchgeführte Untersuchungen an NbB_2, TaB_2 und CB_6 haben zunächst noch zu keinem Ergebnis geführt. Letzteres ist sicher nicht kubisch. Leider besteht wenig Aussicht, die hydrolysierbaren Boride, aus denen die Borane gewonnen werden, in einer für röntgenographische Untersuchungen geeigneten Form zu erhalten. Dagegen können wir hoffen, in Kürze etwas über die Kristallstruktur des Bors selbst zu erfahren, nachdem es Hackspill, Stieber und Hocart[1]) gelungen ist, reines kristallisiertes Bor darzustellen. Vielleicht fällt von hier aus Licht auf die Prinzipien der gegenseitigen Verkettung von Boratomen, ähnlich wie die Strukturen des Diamanten und des Graphits die beiden Verkettungsprinzipien des Kohlenstoffatoms enthalten.

Zusammenfassung.

Für CaB_6 wird eine kubische $CsCl$-Struktur aus Ca-Atomen und B_6-Gruppen ermittelt. Die sechs B-Atome eines Komplexes besetzen die Ecken eines Oktaeders.

SrB_6, BaB_6, LaB_6, CeB_6, PrB_6, NdB_6 und ErB_6 ergeben ebenfalls ein kubisches Gitter mit einem Formelgewicht im Elementarbereich. Die Analogie der Formel, der Eigenschaften und der Röntgendiagramme rechtfertigen es, all diesen Verbindungen, wie auch dem ThB_6 das CaB_6-Gitter zuzuschreiben.

Die Verbindungen haben metallischen Charakter.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet.

[1]) L. Hackspill, A. Stieber und R. Hocart, C. r. **193**, 776. 1931.

Bonn, Physikal.-chem. Abteilung des Chemischen Instituts der Universität.

Magnetochemische Untersuchungen. VII[1]).

Über den Magnetismus der Boride der seltenen Erden.

Von

Wilhelm Klemm, Wilhelm Schüth und Mark v. Stackelberg.

(Aus dem Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover und der physikal.-chem. Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 12. 10. 32.)

Nachdem auf Grund der elektrischen Leitfähigkeit der metallische Charakter der Boride von der Formel MeB_6 festgestellt war, ergaben magnetische Messungen, dass in den Boriden LaB_6, CeB_6, PrB_6, NdB_6 und SmB_6 die seltenen Erden in Form dreiwertiger Ionen in das den metallischen Charakter bedingende Elektronengas eingebettet sind.

Durch die in der vorstehenden Mitteilung beschriebene Bestimmung der Anordnung der Atomschwerpunkte der Boride von der allgemeinen Formel MeB_6 ist zur Erforschung der Konstitution dieser Verbindungen zwar der erste Schritt getan, eine ganze Reihe von Fragen bleibt aber noch offen. Feststehen dürfte nach dem Aussehen und der elektrischen Leitfähigkeit, dass alle bisher untersuchten Boride der Formel MeB_6 metallischen Charakter besitzen, d. h. dass positive Ionen in ein Elektronengas eingebettet sind. Welche Ladung aber diese Ionen tragen, lässt sich nicht ohne weiteres vorhersagen, um so weniger, als die Zusammensetzung dieser Verbindungen mit den sonst bekannten Wertigkeiten keinen direkten Zusammenhang zeigt: Die Boride der zweiwertigen Erdalkalimetalle, der dreiwertigen seltenen Erden und des vierwertigen Thoriums sind formelmässig gleich zusammengesetzt.

Zur Beantwortung der Frage nach dem Ladungszustand von Ionen sind magnetische Messungen in hervorragendem Masse geeignet. Vorausgesetzt ist dabei allerdings, dass — wie es bei den meisten Ionen der seltenen Erden und der Eisengruppe der Fall ist — das magnetische Moment des Ions bei einer Änderung des Ladungszustands stark variiert[2]). Es ist dabei unerheblich, ob es sich um Salze oder

---

[1]) VI. Mitteilung: Vgl. W. Klemm und W. Tilk, Z. anorg. Ch. **207**, 175. 1932.

[2]) Das ist keineswegs selbstverständlich; Pb^{2+} und Pb^{4+} sind beide diamagnetisch, die magnetischen Momente von Pr^{2+} und Pr^{3+} sowie von Ho^{3+} und Ho^{4+} sind praktisch gleich (vgl. dazu auch Tabelle 1).

Tabelle 1. Effektive Bohrsche Magnetonen[1]). Die Tabelle
Die eingeklammerten

	T_{abs}	Salze				Me_2O_3		
		Cabrera[2]) Sulfat	Meyer[3]) Sulfat	Z. u J.[4]) Sulfat	Decker[5]) Lösung	Williams[6])	C. u. D.[7])	Kl. M., v. V.[8])
La		—	—	—	—	dia	dia	dia
Ce		2·39	2·77	2·37	2·10	—	—	2·40[10])
Pr		3·60	3·47	3·47	3·41	—	—	3·37
Nd		3·62	3·51	3·52	3·45	3·43	—	3·52
Sm	293°	1·54	1·32	1·53	1·63	1·58	1·50	1·76
Sm	513°	—	—	—	—	(2·08)	(2·00)	—
Sm	713°	—	—	—	—	—	(2·4)	—

— wie hier — um metallartige Verbindungen handelt; denn bei den letzteren liefert das Elektronengas ja bekanntlich nur einen sehr kleinen und temperaturunabhängigen Paramagnetismus, der in erster Näherung vernachlässigt werden kann; der gefundene Paramagnetismus rührt also praktisch nur von den in das Elektronengas eingebetteten Ionen her. An sich könnten sowohl Metall- als auch B_6-Ionen Beiträge zum Paramagnetismus liefern. Da sich jedoch ergab, dass LaB_6

[1]) Die Ergebnisse der magnetischen Messungen sind nach dem Vorschlag von van Vleck (vgl. H. J. van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford 1932), als „effektive Bohrsche Magnetonenzahlen" angegeben. $\mu_{effektiv}$ ist definiert durch die Gleichung: $\mu_{eff} = \frac{\sqrt{3R \cdot (\chi_{Mol} \cdot T)}}{N \cdot \beta} = 2{\cdot}84 \cdot \sqrt{\chi_{Mol} \cdot T}$; es bedeuten R die Gaskonstante, N die Loschmidtsche Zahl und β das Bohrsche Magneton. μ_{eff} wäre das der gemessenen Suszeptibilität entsprechende magnetische Moment, ausgedrückt in Bohrschen Magnetonen, wenn das Curiesche Gesetz genau erfüllt wäre. Mit der oft üblichen Angabe von Weissschen Magnetonen (n) ist μ_{eff} durch die Gleichung verbunden: $\mu_{eff} \cdot 4{\cdot}95 = n_{Weiss}$. [2]) B. Cabrera, C. r. **180**, 668. 1925. [3]) St. Meyer, Physikal. Z. **26**, 51, 478. 1925. [4]) Zernicke und James, J. Am. chem. Soc. **48**, 2827. 1926. [5]) H. Decker, Ann. Physik **79**, 324. 1926. [6]) E. H. Williams, Physic. Rev. **12**, 158. 1918. **14**, 348. 1919. **27**, 484. 1926. [7]) Cabrera und Duperier, C. r. **188**, 1640. 1929. [8]) W. Klemm, K. Meisel und H. U. v. Vogel, Z. anorg. Ch. **190**, 133. 1930. [9]) M. Owen, Ann. Physik **37**, 657. 1912. Vgl. auch E. Vogt, Z. Elektrochem. **37**, 462. 1931. [10]) Für Sulfat.

entstammt zum Teil dem Werk von van Vleck (vgl. Anm. 1). Werte sind interpoliert.

Me_2S_3	Me_3S_4	$\mathbf{MeB_6}$	Metall	theor. ber. für		
Kl., M., v. V.[8])	Kl., M., v. V.[8])	diese Abh.	Owen[9])	Me^{++}	$\mathbf{Me^{+++}}$	Me^{++++}
dia	dia	**dia**	ganz schwach paramagnet.	2·6	**0**	$\geqslant$ 1·7
2·45	2·47	**2·3₀**	2·22	3·6	**2·6**	0
3·56	—	**3·3₇**	2·73 (!)	3·7	**3·6**	2·6
3·62	—	**3·4₃**	3·44	2·8	**3·7**	3·6
2·00	—	**2·0₆**	—	~ 3·4	**~ 1·6**	2·8
—	—	**2·5₂**	—	~ 3·8	**~ 2·1**	
—	—	**2·9₅**	—	~ 4·1	**~ 2·6**	

diamagnetisch ist, kann die B_6-Gruppe nicht paramagnetisch sein. Der gesamte, bei den einzelnen Boriden gefundene Paramagnetismus muss also von den seltenen Erden herrühren.

Der Diamagnetismus von LaB_6 beweist ferner, dass das Erdmetall hier als dreifach positiv geladenes Ion vorliegen muss, denn La^{2+} und La^{4+} sind beide paramagnetisch. Tabelle 1 zeigt weiter, dass dasselbe bei den anderen untersuchten Boriden der Fall ist; denn die „effektiven Bohrschen Magnetonenzahlen"[1]) entsprechen durchaus den für dreiwertige Ionen zuständigen Werten. Dass weder zwei- noch vierfach geladene Ionen in Frage kommen, ergibt sich durch einen Vergleich mit den letzten Spalten der Tabelle 1; zwar wäre hiernach das Vorhandensein von zweifach geladenen Ionen beim PrB_6, das von vierfach geladenen Ionen beim NdB_6 mit den gefundenen Magnetismuswerten vereinbar; das würde aber die sehr unwahrscheinliche Annahme verlangen, dass die Ladung von Verbindung zu Verbindung wechselt. Zwanglos können die Ergebnisse nur so gedeutet werden, dass überall dreiwertige Ionen vorliegen, d. h., dass überall die „Valenzelektronen" abgegeben sind.

Beim SmB_6 sind die gefundenen Zahlen allerdings um 20 bis 30% grösser als dieser Annahme entspricht. Ähnliches fanden wir früher beim Sm_2S_3. Einen Grund hierfür können wir zur Zeit nicht angeben.

[1]) Vgl. dazu Anm. 1 zu Tabelle 1.

Befriedigend ist aber, dass die gefundenen effektiven Magnetonenzahlen mit der Temperatur ansteigen, wie es die Theorie verlangt[1]) und wie es auch bei salzartigen *Sm* (3)-Verbindungen experimentell gefunden wurde.

Damit ist also für die Boride der seltenen Erden der Zustand der Metallionen aufgeklärt; sie sind dreifach positiv geladen. Welche Rolle die abgegebenen drei Valenzelektronen weiterhin für den Aufbau der Verbindungen spielen, ist nicht mit Sicherheit zu sagen: Sie könnten ganz oder teilweise von den B_6-Gruppen aufgenommen sein, die somit zu negativ geladenen Ionen würden. Wahrscheinlicher ist wohl aber, dass sie sich als Elektronengas vorfinden, an das auch die B_6-Gruppen einen Teil ihrer Elektronen abgegeben haben dürften, so dass positiv geladene B_6-Gruppen vorliegen. Eine Entscheidung dürfte hier nicht leicht zu treffen sein, zumal der Elektronenaufbau der B_6-Gruppen noch ganz ungeklärt ist (vgl. die vorhergehende Mitteilung).

Tabelle 1 enthält noch ein Ergebnis von allgemeinerer Bedeutung: Sie zeigt, dass bei den verschiedenen Verbindungstypen der seltenen Erden immer wieder der gleiche Magnetismus gefunden wird, d. h., dass überall die gleichen dreifach positiv geladenen Ionen gebildet werden. Es ist dabei gleichgültig, ob es sich um Salze, Oxyde, Sulfide, Polysulfide oder Boride handelt[2]). Selbst bei den freien Elementen findet man den gleichen Magnetismus wieder[3]), d. h. auch hier sind dreifach positiv geladene Ionen in das Elektronengas eingebettet[4]).

Man könnte einwenden, gerade die Gleichheit des Magnetismus der seltenen Erden im salzartigen und metallischen Zustand lasse es doch als wenig aussichtsreich erscheinen, auf Grund der magnetischen Messungen etwas über den Bindungszustand aussagen zu wollen. Dass

---

[1]) Die dieser Berechnung zugrunde liegenden Annahmen werden allerdings von F. H. Spedding (J. Am. chem. Soc. **54**, 2593. 1932) bezweifelt. [2]) Allerdings gilt das nur in erster Näherung. Bei sehr tiefen Temperaturen finden sich nach den Untersuchungen des Leidener Laboratoriums selbst bei Salzen nicht unerhebliche Abweichungen von Verbindung zu Verbindung. [3]) Hierauf hat zuerst E. Vogt (Z. Elektrochem. **37**, 462. 1931) hingewiesen. [4]) Nur der Wert für *Pr*-Metall fällt hier etwas heraus, was E. Vogt auf die Neigung des Praseodyms zurückführt, vierwertige Ionen zu bilden. Es wird nötig sein, die Messungen an den Metallen der seltenen Erden nachzuprüfen; denn es erscheint merkwürdig, dass diese Tendenz zur Bildung vierwertiger Ionen im metallischen Zustand sich nur beim Praseodym vorfinden soll, nicht dagegen beim Cer, dessen Neigung, vierwertig aufzutreten, sonst viel grösser ist. Über *Er*-Metall vgl. S. 325, Abschn. 2.

dem nicht so ist und dass die vorgeschlagene Erklärung zu Recht besteht, ergibt sich unter anderem daraus, dass der Magnetismus sich sofort ändert, wenn wirklich zwei- oder vierfach geladene Ionen auftreten, wie z. B. in den salzartigen Verbindungen des Typus $MeHal_2$ und MeO_2. Über die Bedeutung dieses Ergebnisses für die Systematik der seltenen Erden ist an anderer Stelle[1]) berichtet worden.

Bei den Elementen der Eisengruppe, bei denen ja die Aussenelektronen den Magnetismus bedingen, findet sich bekanntlich die bei den seltenen Erden vorhandene Unabhängigkeit des Magnetismus von der Art der chemischen Verbindung nicht; hier zeigen die intermetallischen Verbindungen und die freien Elemente, die ja zum Teil ferromagnetisch sind, meist eine ganz andere Suszeptibilität als die Salze.

Schliesslich muss hervorgehoben werden, dass die Tabelle 1 nur die erste Hälfte der seltenen Erden umfasst. Ob auch im zweiten Teil diese Unabhängigkeit des Magnetismus vom Verbindungscharakter auftritt, ist noch nicht untersucht; es liegen hier nur die Messungen von Owen[2]) an *Er*-Metall vor, dessen Magnetismus von dem der *Er*-Salze verschieden ist. Die Untersuchung dieser Frage ist in Angriff genommen.

Versuchsteil.

Bei den ersten magnetischen Messungen an Boriden erhielten wir vollkommen unbrauchbare Ergebnisse; die gefundenen χ-Werte waren auffällig gross und stark feldstärkenabhängig; ausserdem fanden sich zwischen 300° und 400° C Curie-Punkte. Der Verdacht lag nahe, dass die Substanzen ferromagnetische Verunreinigungen enthielten. Daher wurden neue Präparate aus Ausgangsmaterialien dargestellt, bei denen vorhergehende sorgfältige Prüfungen die Abwesenheit nennenswerter Eisengehalte (über etwa 10^{-3}%) ergeben hatten. Als sehr brauchbares Material für Graphittiegel und Elektroden erwiesen sich von der Firma Anthony & Bichmann in Hamburg bezogene Achesongraphitstäbe. Die so hergestellten Boride ergaben zwar auch noch nicht ganz feldstärkenunabhängige Suszeptibilitäten, aber die Abhängigkeit von der Feldstärke war so gering, dass man die für die Feldstärke Unendlich zu erwartenden Werte mit einiger Sicherheit abschätzen konnte. Die grössten Schwierigkeiten ergaben sich merkwürdigerweise bei dem benutzten LaB_6-Präparat, das offenbar am

[1]) Vgl. W. Klemm, Z. anorg. Ch. **184**, 345. 1929. [2]) Vgl. M. Owen, Ann. Physik **37**, 657. 1912.

meisten Verunreinigungen enthielt. Da wir hier aber bei höheren Temperaturen einwandfrei Diamagnetismus beobachteten, glaubten wir von einer nochmaligen Herstellung absehen zu dürfen.

Zur Berechnung der Molekularsuszeptibilitäten musste geprüft werden, ob die Zusammensetzung der Präparate genau der Formel MeB_6 entsprach. Die Analysen ergaben in allen Fällen geringere Metallgehalte, als die Formel verlangt. Offenbar rührt dies daher, dass die Präparate vor dem zur Entfernung des freien Bors erfolgten Schlämmen nicht gepulvert worden waren, so dass sie noch freies Bor enthielten. Da aber durch die Versuche von ANDRIEUX[1]) und die röntgenographischen Untersuchungen von v. STACKELBERG und NEUMANN[1]) die Formel MeB_6 sichergestellt ist, und da ferner nach der Art der Herstellung irgendwelche nennenswert paramagnetische Beimengungen nicht in Frage kamen, haben wir auf eine weitere Reinigung der Präparate verzichtet und die Molekularsuszeptibilitäten auf Grund des analytisch gefundenen Erdgehalts berechnet. Auf eine Korrektur für den Paramagnetismus des Elektronengases und den

Tabelle 2.

Stoff[2])	% Metall		T°	$\chi \cdot 10^6$ für H_{max} GAUSS		$\chi \cdot 10^6$ geschätzt für H_{∞}	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$ für H_{∞}	$\mu_{effektiv}$	
	gef.	ber.		2045	3635				
LaB_6 203·8	67·1	68·2	293	8·1	5·5	3·0	dia	dia	
			493	4·7	3·0	1·5			
			593	−0·3	$-0{\cdot}3_5$	−0·3			
			673	−0·2	−0·4	−0·3			
CeB_6 205·1	65·1	68·3	293	12·6	11·6	10·5	2260	$2{\cdot}3_1$	$2{\cdot}3_0$
			493	7·4	6·9	6·4	1375	$2{\cdot}3_3$	
			703	5·0	4·6	4·2	905	$2{\cdot}2_6$	
PrB_6 205·8	63·5	68·5	293	23·3	22·5	21·7	4800	$3{\cdot}3_7$	$3{\cdot}3_7$
			513	13·4	12·8	12·2	2690	$3{\cdot}3_3$	
			713	9·9	9·5	9·1	2020	$3{\cdot}4_0$	
NdB_6 209·2	49·4[3])	69·0	293	20·6	18·6	16·5	4810	$3{\cdot}3_7$	$3{\cdot}4_3$
			493	13·0	11·5	10·0	2925	$3{\cdot}4_0$	
			593	9·4	8·9	8·4	2440	$3{\cdot}4_2$	
			698	8·2	7·9	7·6	2220	$3{\cdot}5_4$	
SmB_6 215·3	60·8	69·9	293	7·8	$7{\cdot}5_5$	7·3	1810	$2{\cdot}0_8$	
			513	6·8	$6{\cdot}4_5$	6·2	1540	$2{\cdot}5_2$	
			713	$6{\cdot}2_5$	6·2	$6{\cdot}1_5$	1520	$2{\cdot}9_5$	

[1]) Vgl. die vorstehende Arbeit von v. STACKELBERG und NEUMANN. [2]) Die Zahlen unter den Formeln stellen die Molekulargewichte dar. [3]) Die starke Verunreinigung dieses Präparats durch amorphes Bor erklärt sich daraus, dass nur sehr wenig eisenfreies Nd_2O_3 zur Verfügung stand.

Diamagnetismus der B_6-Gruppe konnte verzichtet werden, da die Unsicherheit unserer geschätzten χ_∞-Werte grösser ist als diese Korrekturen, die zudem auch nur angenähert abgeschätzt werden können.

Tabelle 2 enthält die Angaben über Analysen und Messungsergebnisse sowie die aus den Molekularsuszeptibilitäten berechneten effektiven Magnetonenzahlen μ_{eff} (vgl. dazu S. 322, Anm. 1). Die Konstanz der μ_{eff}-Werte bei CeB_6, PrB_6 und NdB_6 zeigt, dass das Curiesche Gesetz recht gut erfüllt ist; beim SmB_6 zeigen sich starke Abweichungen, die bereits auf S. 323 besprochen sind.

Die bei der vorliegenden Untersuchung benutzte Einrichtung zur Ausführung magnetischer Messungen verdanken wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

Über die Dielektrizitätskonstanten der wässerigen Lösungen einiger Aminosäuren und Polypeptide.

Von

M. Frankenthal.

(Aus dem Physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 10. 32.)

Es werden die Dielektrizitätskonstanten wässeriger Lösungen von Aminosäuren, Polypeptiden und von Glycinanhydrid in Abhängigkeit von der Konzentration untersucht. Die Resultate stehen in Übereinstimmung mit der Theorie der Zwitterionen.

§ 1. Die Zwitterionen als Dipole.

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um an dem dielektrischen Verhalten wässeriger Lösungen von Aminosäuren und Polypeptiden die Hypothese vom Zwitterionencharakter dieser Stoffe zu prüfen.

Die Aminosäuren sind bekanntlich amphotere Elektrolyte, deren wässerige Lösungen sowohl saure als auch basische Eigenschaften besitzen. Da jedes Molekül eine saure und eine basische Gruppe enthält, wird der amphotere Charakter dieser Lösungen erklärt, wenn man annimmt, dass manche Moleküle Wasserstoff- und manche Hydroxylionen abspalten. In einer wässerigen Lösung von Glykokoll z. B. werden sich demnach folgende Molekül- und Ionenarten befinden:

$$NH_2{-}CH_2{-}COOH;\; NH_2{-}CH_2{-}COO';\; OH';\; H^{\cdot};\; H_3^{\cdot}N-CH_2{-}COOH.$$

Nun liegt es aber nahe sich vorzustellen, dass ein Teil der Moleküle gleichzeitig Wasserstoff- und Hydroxylionen in der Lösung abgeben wird, so dass diese noch eine Ionenart von der Gestalt

$$^{\cdot}H_3N-CH_2{-}COO'$$

enthält, die KÜSTER[1]) als Zwitterionen bezeichnet hat und deren reale Existenz von BJERRUM[2]) sehr wahrscheinlich gemacht worden ist.

Ein solches Ion, das gleichzeitig eine positive und eine negative Ladung trägt, wird sich an der Ionenleitung nicht beteiligen. Es wird aber ein grosses elektrisches Dipolmoment besitzen und sich in einem

---

[1]) F. W. KÜSTER, Z. anorg. Ch. **13**, 136. 1897. [2]) N. BJERRUM, Z. physikal. Ch. **104**, 147. 1923.

elektrischen Feld orientieren, demnach zur Dielektrizitätskonstante (DK) der Lösung gemäss der Theorie von DEBYE[1]) einen Beitrag liefern.

Ist hierbei das Dipolmoment der gelösten Substanz, bezogen auf ihre Gewichtseinheit, grösser als das des Lösungsmittels, so ist zu erwarten, dass die Lösung eine höhere DK besitzt als das Lösungsmittel, worauf von FÜRTH[2]) und BLÜH[3]) hingewiesen worden ist. Die Berechtigung dieser Erwartung wurde durch die Messung der DK von wässerigen Lösungen einiger Aminosäuren durch FÜRTH[2]), WALDEN und WERNER[4]), HEDESTRAND[5]) u. a. bestätigt. Ihre Ergebnisse stimmen insofern überein, als sie zeigen, dass die DK der Lösungen höher ist als die des Wassers, in quantitativer Hinsicht divergieren sie aber ziemlich beträchtlich.

Es schien daher wünschenswert, diese Messungen zu wiederholen sowie auch weitere Messungen an anderen Aminosäuren anzustellen. Ferner schien es von besonderem Interesse, einige wichtige Derivate der Aminosäuren, nämlich die Polypeptide und Diketopiperazine zu untersuchen, bei denen auf Grund der eben besprochenen Theorie sich noch weitere Voraussagen machen liessen.

Betrachten wir zunächst das Zwitterion des Glykokolls:

$$^{\cdot}H_3N-CH_2-COO',$$

worin beide geladenen Gruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind. Sein Dipolmoment ist durch das Produkt aus einer Ladung und der Entfernung zwischen beiden Ladungen gegeben. Nach der üblichen Tetraedervorstellung über die räumliche Verteilung der vier Valenzen des Kohlenstoffatoms soll diese Entfernung von der Grössenordnung einer Tetraederkantenlänge sein.

Betrachten wir nun das Zwitterion des Glycylglycins:

$$^{\cdot}H_3N-CH_2-CONH-CH_2-COO',$$

so erkennen wir sofort, dass hier das Dipolmoment viel grösser ist als für das Glykokoll. Es ist also zu erwarten, dass Glycylglycin eine stärkere Erhöhung der DK des Lösungsmittels hervorruft als Glykokoll, wenn beide in äquimolaren Lösungen vorliegen. Ähnlich soll die wässerige Lösung eines Tripeptids eine noch höhere DK besitzen.

---

[1]) P. DEBYE, Polare Molekeln, Leipzig 1930. [2]) R. FÜRTH, Ann. Physik 70, 63. 1923. [3]) O. BLÜH, Z. physikal. Ch. **106**, 341. 1923. [4]) P. WALDEN und O. WERNER, Z. physikal. Ch. **129**, 405. 1927. [5]) G. HEDESTRAND, Z. physikal. Ch. **135**, 36. 1928.

Betrachten wir jedoch das Molekül des Glycinanhydrids:

$$CH_2 \langle {CONH \atop NHCO} \rangle CH_2,$$

so sehen wir, dass in diesem Gebilde das Dipolmoment verschwunden ist, da das Molekül eine zentrisch symmetrische Form besitzt. Demnach sollte das Glycinanhydrid keine Erhöhung der DK des Lösungsmittels hervorrufen, vielmehr eher eine Erniedrigung.

Wie weit diese Voraussagen sich durch das Experiment bestätigen lassen, soll im folgenden gezeigt werden.

§ 2. Die Messmethode.

Zur Messung der DK wurde die sogenannte zweite DRUDEsche Methode angewandt, bei der die Kapazität eines mit der zu untersuchenden Substanz gefüllten Kondensators durch Resonanzbestimmung an einem LECHERschen Drahtsystem gemessen wird[1]). Während jedoch bei DRUDE gedämpfte elektrische Schwingungen verwendet werden, die in einem BLONDLOTschen Oszillator durch Funken erregt werden, wurde in der vorliegenden Untersuchung zur Erhöhung der Genauigkeit mit ungedämpften Schwingungen gearbeitet, die mit Hilfe einer Glühkathodenröhre nach dem Verfahren von BARKHAUSEN und KURZ[2]) erzeugt wurden.

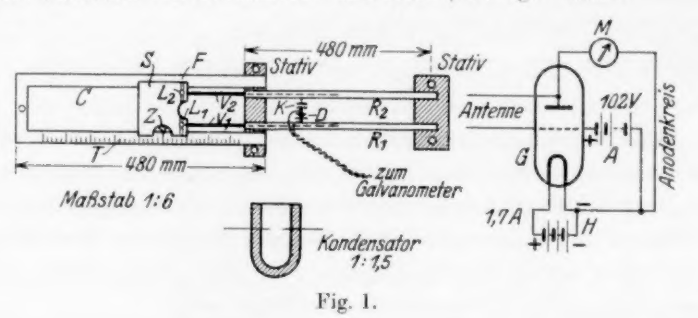


Fig. 1.

Die zur Schwingungserregung verwendete Schaltung geht aus der Fig. 1 (rechts) hervor. Die Glühkathodenröhre *G* war eine kleine, zu Versuchszwecken gebaute Senderöhre der Firma „Elektra", Prag, mit gewöhnlicher Wolframdrahtkathode[3]), die durch eine Akkumulatorenbatterie *H* mit einem Heizstrom von etwa 1·7 Amp. geheizt wurde. Da die Frequenz der erzeugten Schwingung von der Stärke des Heizstromes abhängt, musste derselbe während des Betriebs genau konstant gehalten werden durch Verwendung eines Regulierwiderstands und eines Präzisionsamperemeters im Heizstromkreis (in der Figur nicht gezeichnet). Die von einer Akkumulatorenbatterie *A* gelieferte Gitterspannung betrug 102 Volt. Die günstigsten

[1]) P. DRUDE, Ann. Physik **61**, 466. 1897. [2]) H. BARKHAUSEN und K. KURZ, Physikal. Z. **21**, 1. 1920. [3]) Für die Überlassung der Röhre sowie manche wertvollen Ratschläge bin ich Herrn Dr. F. GOLDSCHMIED, Prag, zu Dank verpflichtet.

Werte von Heizstrom und Gitterspannung müssen für jede Röhre durch Probieren ermittelt werden.

Die Anode erhielt gegen die Kathode keine besondere Vorspannung, sondern war mit ihr über ein Gleichstrommilliamperemeter M verbunden. Dieses zeigt selbstverständlich keinen Strom an, wenn in der Röhre keine Schwingungen bestehen. Beim Einsetzen von Schwingungen jedoch wird das Potential der Anode gegen die Kathode um den Nullwert im Rhythmus der Schwingungen schwanken, so dass in allen jenen Halbperioden, in denen die Anode positiv gegen die Kathode ist, Elektronen auf sie gelangen können und daher das Amperemeter im Anodenkreis einen Strom anzeigen wird, dessen Stärke ein Mass für die Amplitude der elektrischen Schwingung ist. Bei der verwendeten Anordnung betrug diese Stromstärke bei der Wahl günstigster Bedingungen etwa 6 mA.

Die Kopplung des Schwingungserzeugers mit dem Lecher-System geschah auf kapazitivem Wege durch zwei parallele horizontale Antennendrähte, die mit dem Gitter und der Anode der Röhre verbunden waren, deren Länge etwa gleich einer Viertelwellenlänge der elektrischen Schwingung gemacht wurden. Um Mehrwelligkeit durch Rückwirkung des Paralleldrahtsystems auf den Schwingungserzeugern zu vermeiden, wurde die Kopplung sehr lose gehalten. Um sie bequem variieren zu können, war die Röhre an dem einen Ende eines horizontalen Hartgummibalkens befestigt, dessen anderes Ende auf einem Stativ mit Trieb angebracht war, so dass man durch Betätigung einer Schraube die Höhe der Antennen über dem Drahtsystem regulieren konnte. In der Regel wurde mit einem vertikalen Abstand der Antennen vom Drahtsystem von etwa 26 cm und einem horizontalen Abstand von etwa 15 cm gearbeitet.

Als Paralleldrahtsystem wurde der von Fürth verwendete und loc. cit. beschriebene Apparat benutzt, nachdem der dazugehörige Blondlotsche Erreger entfernt worden war. Es bestand im wesentlichen aus zwei Stahlröhrchen R_1 und R_2 von 2·5 mm Dicke und 48 cm Länge im Abstand von 2 cm, die durch eingeschobene Kupferdrähte V_1 und V_2 posaunenartig verlängert werden konnten. Die anderen Enden dieser Verlängerungsdrähte waren in ein Hartgummistück S eingebohrt, das auf zwei Metallschienen C gleiten konnte, deren eine eine Millimeterteilung T trug. Die Stellung des Systems konnte mittels eines an dem Hartgummistück befestigten Zeigers Z auf der Skala abgelesen werden (Fig. 1).

Als Indicator wurde statt der in der ursprünglichen Drudeschen Apparatur verwendeten Heliumleuchtröhre ein Kristalldetektor D benutzt, der mit einem Zeigergalvanometer (Siemens & Halske) von 10^{-4} Volt pro Skalenteil verbunden war[1]). Die Ankopplung des Detektors an das Paralleldrahtsystem erfolgt natürlich am besten an der Stelle eines Spannungsbauches, die man durch Probieren findet. Um diese Verhältnisse nicht durch direkte Überbrückung der Paralleldrähte mit dem Detektor zu stören, wurde nur ein Pol des Detektors direkt, der andere über einen Luftkondensator K von einigen Zentimetern Kapazität an die Drähte R angeschlossen.

Da die Annäherung des Beobachters an die Apparatur störende kapazitive Wirkungen ausübte, wurde die Verschiebung der Verlängerungsdrähte V nicht durch

[1]) Seine Empfindlichkeit konnte durch einen Shunt nach Bedarf reduziert werden.

direkte Betätigung des Hartgummistückes S mit der Hand vorgenommen, sondern mit Hilfe eines über zwei Rollen laufenden Schnurzuges aus einer Distanz von etwa 1 m. Das Galvanometer war so aufgestellt, dass es dem Beobachter unmittelbar vor Augen stand.

Die durch die doppelte Distanz zweier Resonanzlagen ermittelte Wellenlänge betrug etwa 90 cm. Die Resonanzeinstellungen konnten leicht mit einer Genauigkeit von 0·2 mm abgelesen werden. Diese Genauigkeit konnte zwar nicht ganz ausgenutzt werden, da bisweilen infolge der Inkonstanz des Detektors Einstellungsschwankungen eintraten; doch betrugen die maximalen, hierdurch bedingten Abweichungen vom Einstellungsmittelwert etwa $^1/_2$ mm, so dass durch wiederholte Ablesungen und Mittelbildung aus denselben die Genauigkeit vollkommen ausreichend war.

Die mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllten Messkondensatoren werden in die Rinne F des Hartgummistückes S eingehängt und erhalten mit den Drähten V durch zwei kleine Quecksilbertropfen Kontakt, die in den Näpfchen L sitzen. Sie hatten die in der Fig. 1 (unten) ersichtliche Form, waren aus Glas angefertigt und hatten etwa 0·6 cm³ Inhalt. Die Elektroden bestanden aus zwei im Gefäss eingeschmolzenen Platindrähten von 0·3 mm Stärke. Der Abstand und die Stärke der Elektroden war so gewählt, dass die Kapazität des gefüllten Kondensators jenen günstigsten Wert besass, bei dem eine Änderung der DK der Füllsubstanz eine möglichst grosse Verschiebung der Resonanzstellen zur Folge hat.

§ 3. Eichung der Apparatur.

Um aus der Resonanzeinstellung die DK der Substanz zu finden, mit der der Kondensator gefüllt ist, geht man nach Drude am besten so vor, dass man die Apparatur zunächst mit Flüssigkeiten bekannter DK eicht. Als Eichflüssigkeiten dienten nach dem Vorgang von Drude Mischungen von Aceton und Wasser, deren DK-Werte zwischen 20 und 81 liegen. Die Werte für die einzelnen Mischungsverhältnisse wurden den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen. Hierzu wurde als weitere Eichsubstanz noch eine gesättigte wässerige Harnstofflösung hinzugefügt, deren DK von Speyer zu 90 ermittelt wurde. Der DK-Wert für Wasser ist von demselben Autor mit 77 angegeben. Beide DK gelten für eine Temperatur von 21° bis 22° C. Da wir unseren Messungen den Drudeschen Wert 80·1 für Wasser bei 21·5° C zugrunde legten, so mussten wir statt des obigen Wertes für die gesättigte Harnstofflösung die DK $80{\cdot}1 \cdot \frac{90}{77} = 93{\cdot}6$ benutzen.

Alle Messungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt. Da diese nicht für alle Messungen gleich gross war, wurden die ebenfalls den Landolt-Börnsteinschen Tabellen entnommenen Temperaturkoeffizienten für die verwendeten Aceton-Wassermischungen zur Korrektion herangezogen. Da ein Temperaturkoeffizient für gesättigte Harnstofflösung noch nicht vorzuliegen scheint, wurde derselbe experimentell ermittelt. Es ergab sich für eine Temperatursteigerung von 4° C eine Zunahme der DK um einige Zehntel Einheiten. Sie kommt durch das Zusammenwirken zweier Umstände zustande, nämlich durch die Zunahme der Sättigungskonzentration und die Abnahme der DK des Wassers mit steigender Temperatur.

Die Tabelle 1 gibt als Beispiel eine so ermittelte Eichung wieder. Sie enthält in der ersten Spalte die Eichsubstanz, in der zweiten Spalte die an der Skala der Apparatur abgelesene Resonanzlage für die betreffende Eichsubstanz und in der dritten Spalte die auf die am Kopfe der Tabelle angegebene Temperatur reduzierte

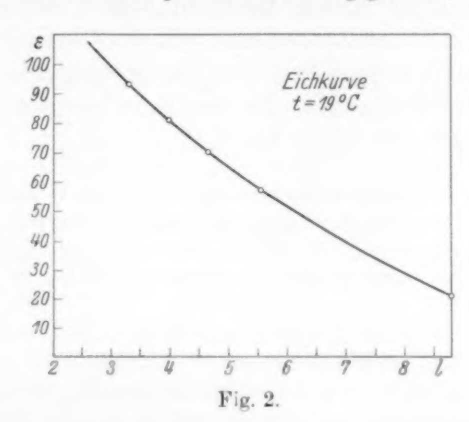


Fig. 2.

und nach dem oben beschriebenen Verfahren berechnete DK. Die Fig. 2 ist die graphische Darstellung dieser Tabelle. Um noch DK, die höher als die des gesättigten Harnstoffs sind, ermitteln zu können, wurde die Eichkurve über den Wert 93·6 etwas extrapoliert, was ohne wesentlichen Fehler möglich ist.

Tabelle 1.

Eichflüssigkeit	l	ε
Aceton	8·8	20·5
Aceton 40 % . . .	5·54	57·0
Aceton 20 % . . .	4·66	70·6
Wasser	4·0	80·9
Harnstoff (ges.) . .	3·3	93·6

Mit der in § 2 angegebenen Ablesegenauigkeit resultiert gemäss der Eichkurve eine Genauigkeit der DK-Bestimmung von einigen Zehntel Prozent, was für den gewünschten Zweck vollkommen ausreicht. Da sich die Eichung durch minimale Veränderungen der Kopplungsverhältnisse oder der Wellenlänge und der Einstellung des Detektors etwas verändert, war es geboten, sie während der Messungen zwischendurch immer wieder nachzuprüfen. Die Messungen wurden dann immer nach jener Eichkurve ausgewertet, die sich als Mittelwert aus den Eichversuchen vor und nach der betreffenden Messreihe ergeben hatten.

§ 4. Die Messergebnisse.

Die Messergebnisse sind in den Tabellen 2 bis 12 wiedergegeben. Es bedeutet darin c die molare Konzentration der Lösung (Mol/Liter),

t die Messtemperatur, ε_0 die DK des reinen Wassers und ε die DK der betreffenden wässerigen Lösung. In der Tabelle 2 ist als Beispiel auch noch unter l die an der Skala des Apparats abgelesene Resonanzlage angegeben, aus der mittels der Eichtabelle 1, die zu dieser Messreihe gehört, die DK berechnet wurde. In den folgenden Tabellen ist dies der Kürze halber weggelassen. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus je sechs Ablesungen. Zu den Tabellen gehören die graphischen Darstellungen der Fig. 3 bis 6.

Die untersuchten Substanzen wurden von der Firma F. Hoffmann-La Roche, Basel, bezogen, mit Ausnahme des *d-l*-Leucylglycylglycins, das mir von Prof. Fodor, Jerusalem, überlassen wurde[1]). Die optisch aktiven Isomere wurden nicht aus besonderen Gründen ausgewählt, sondern nur deshalb genommen, weil keine Racemate zur Verfügung standen.

Da ganz kleine Mengen und Volumina in Frage kamen, wurde für jede Substanz eine konzentrierte Stammlösung (durch Auflösung einer gewogenen Menge der Substanz in Wasser in einem geeichten kleinen Messzylinder bis zu dem nötigen Volumen) hergestellt, aus der durch Verdünnung die anderen Konzentrationen gewonnen wurden. Die höchste gemessene Konzentration wurde möglichst nahe an der Sättigung gewählt.

Zu den einzelnen Tabellen sei noch folgendes bemerkt: Mit Glykokoll war vorher ein Vorversuch mit nicht ganz reiner Substanz anderer Herstellung gemacht worden, der ganz ähnliche Resultate ergeben hatte; dasselbe gilt für die Messungen an Alanin. Bei Valin war die letzte Lösung (0·341 mol.) übersättigt, denn 1 Tag nach der Messung waren Kristalle ausgeschieden. Der DK-Wert 90 sollte also einer niedrigeren Konzentration zugehören. Dies ist auch in der Fig. 3 zu sehen, in welcher die DK-Werte der verdünnteren Valinlösungen oberhalb der Prolinkurve liegen, während der Wert für diese übersättigte Lösung unterhalb der Prolinkurve liegt.

Die beiden Tripeptide zeigten eine anomale Absorption der elektrischen Wellen (was an den auch bei Resonanz kleinen Ausschlägen des Galvanometers zu erkennen war). Daher sind die ermittelten DK-Werte nur scheinbare Werte, die nach Drude höher sind als die wahren DK. Man könnte vermuten, dass diese Absorption auf einer erhöhten Leitfähigkeit durch Verunreinigungen mit Elektrolyten beruht, die wegen der kleinen Menge der zur Verfügung stehenden Substanz nicht durch Kristallisation zu beseitigen war; doch spricht dagegen die Tatsache, dass beide Substanzen, obzwar sie von ganz verschiedener Herkunft, also von verschiedenem Verunreinigungsgrad waren, fast die gleichen DK-Werte zeigten, so dass die Verunreinigungen bei der Absorption wohl nicht die Hauptrolle spielen dürften.

---

[1]) Herrn Dr. Keller bin ich für die Bereitstellung der Mittel zum Ankauf der Substanzen, Herrn Prof. Fodor, Jerusalem, und Herrn Prof. Waldschmidt-Leitz, Prag, für die Überlassung einiger Präparate zu grossem Dank verpflichtet.

Tabelle 2.

Glykokoll: $NH_2—CH_2—COOH$. $t = 19°$.

c	l	ε	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$
0·000	4·00	80·9	1·000
0·062	3·85	83·5	1·032
0·125	3·64	86·5	1·069
0·250	3·48	89·5	1·106
0·500	3·34	92·5	1·143
1·500	2·96	100·0	1·236
2·000	2·82	103·0	1·273

Tabelle 3.

(α)d-l-Alanin:

$CH_3—CH(NH_2)—COOH$. $t = 19°$.

c	ε	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$
0·000	80·9	1·000
0·062	83·5	1·032
0·125	86·0	1·063
0·250	89·0	1·100
0·500	91·75	1·134
1·000	95·75	1·183
1·500	99·00	1·223
2·000	101·25	1·250

Tabelle 4.

d-l-Valin:

$(CH_3)_2CH—CH(NH_2)—COOH$. $t = 19°$.

c	ε	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$
0·000	80·9	1·000
0·170	85·5	1·056
0·341	88·0	1·087
0·683	90·0	1·112

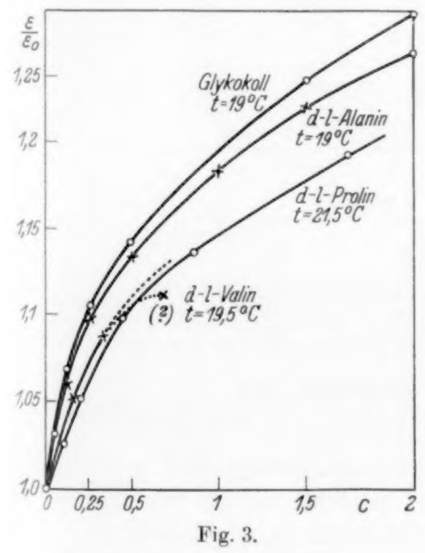


Fig. 3.

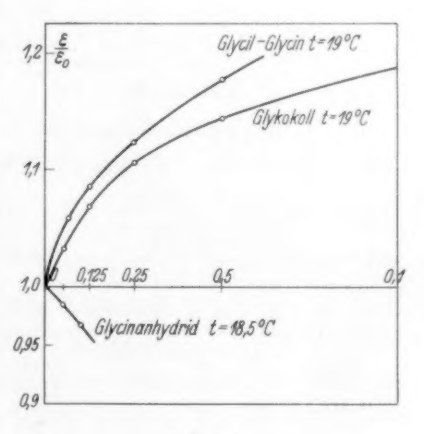


Fig. 4.

Tabelle 5.

d·l-Prolin: $\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2 \quad CH - COOH. \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix}$

$t = 21{\cdot}5°$.

c	ε	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$
0·000	80·1	1·000
0·108	82·25	1·026
0·216	84·25	1·051
0·432	88·0	1·098
0·865	92·0	1·148
1·730	95·75	1·194

Tabelle 6.

d-Glutaminsäure:

$HOOC - CH(NH_2)CH_2 - CH_2 - COOH.$

$t = 19°$.

c	ε	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$
0·000	80·9	1·000
0·045	82·75	1·022
0·060	83·75	1·035

Tabelle 7.

d·l-Phenylalanin:

$C_6H_5 - CH_2CH(NH_2)COOH.$

$t = 19°$.

c	ε	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$
0·000	80·9	1·000
0·030	81·25	1·004
0·048	82·25	1·016

Tabelle 8.

Glycylglycin:

$NH_2 - CH_2CONH - CH_2 - COOH.$

$t = 19°$.

c	ε	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$
0·000	80·9	1·000
0·062	85·45	1·059
0·125	87·75	1·084
0·250	91·0	1·124
0·500	95·25	1·177
1·000	101·0	1·248

Tabelle 9.

Glycyl-*l*-leucin:

$NH_2 - CH_2 - CONH - \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH(CH_3)_2.$

$t = 19°$.

c	ε	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$
0·000	80·9	1·000
0·031	83·25	1·029
0·062	85·0	1·050
0·125	87·75	1·081
0·250	91·0	1·124

Tabelle 10.

Glycinanhydrid: $CH_2 \begin{matrix} \diagup CONH \diagdown \\ \diagdown NHCO \diagup \end{matrix} CH_2.$

$t = 18{\cdot}5°$.

c	ε	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$
0·000	81·06	1·000
0·050	80·0	0·986
0·100	78·5	0·968

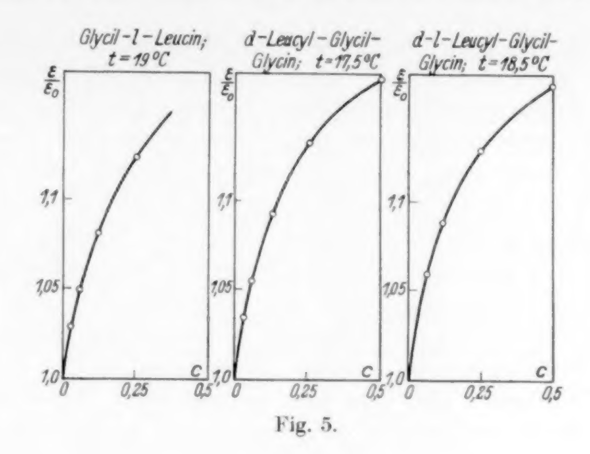


Fig. 5.

Tabelle 11.

d-Leucylglycylglycin:

$(CH_3)_2-CHCH_2-CH(NH_2)-CONH-CH_2-CONH-CH_2-COOH.$

$t = 17\cdot5°.$

c	ε	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$
0·000	81·38	1·000
0·031	84·25	1·025
0·062	86·0	1·055
0·125	89·0	1·093
0·250	92·25	1·133
0·500	95·0	1·167

Tabelle 12.

d-*l*-Leucylglycylglycin. $t = 18\cdot5°.$

c	ε	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$
0·000	81·06	1·000
0·062	86·0	1·060
0·125	88·25	1·088
0·250	91·5	1·128
0·500	94·25	1·162

§ 5. Diskussion der Resultate.

Aus den in § 5 mitgeteilten Versuchsergebnissen geht deutlich hervor, dass Aminosäuren sowie Polypeptide eine erhöhende Wirkung auf die DK des Wassers ausüben. Verfolgen wir den Verlauf der DK-Konzentrationskurve, so sehen wir, dass bei ganz niedrigen Konzen-

trationen die DK rasch zunimmt, dass jedoch mit wachsender Konzentration der Anstieg langsamer wird und die DK der Lösung schliesslich einem Sättigungswert zuzustreben scheint. Die Abhängigkeit der DK von der Konzentration ist also offensichtlich nicht linear.

Eine Deutung dieses Kurvenverlaufs hat FÜRTH[1]) auf Grund der DEBYEschen Theorie der anomalen Dispersion der elektrischen Wellen[2]) gegeben, indem er ihn als Resultierende zweier Vorgänge darstellte, nämlich des Anwachsens der DK mit steigender Konzentration infolge der Erhöhung des Dipolmoments pro Volumeneinheit (vgl. § 1) und eines Absinkens der DK mit steigender Konzentration infolge des Anwachsens der Zähigkeit der Lösung. Es kommen so ε—c-Kurven zustande, die entweder von dem hier beobachteten Typus sind, oder solche, die nach Erreichung des Sättigungswertes wieder absinken, oder schliesslich solche, bei denen das Maximum mit der Konzentration Null zusammenfällt, die also gleich absinken.

Nach dieser Auffassung wäre also die Nichtlinearität der ε—c-Kurven bloss auf die wachsende Zähigkeit der Lösung mit steigender Konzentration zurückzuführen. Demnach würde der Wert der DK einer doppelt molaren wässerigen Glykokollösung, wenn diese erniedrigende Wirkung der Zähigkeit nicht vorhanden wäre, nicht **103**, sondern etwa 130 betragen. Wir hätten es hier also mit einer sehr beträchtlichen Anomalität zu tun. Dann müsste man aber auch das Auftreten einer anomalen Absorption der elektrischen Wellen erwarten, die auf die starke Dämpfung der Dipolschwingungen infolge der Wirkung der Zähigkeit zurückzuführen wäre. Eine solche starke Absorption wurde jedoch ausser bei Leucylglycylglycin (vgl. § 4) niemals beobachtet, so dass die starke Abweichung der Kurven vom linearen Verlauf nicht allein von der Zähigkeit herzurühren scheint.

Eine andere Erklärungsmöglichkeit für den beobachteten Funktionsverlauf ergibt sich, wenn wir annehmen, dass die Anzahl der Dipole in der Lösung, die von der gelösten Substanz herrühren, nicht proportional mit der Konzentration, sondern langsamer ansteigt. Würden wir die DK-erhöhende Wirkung den Dipolmomenten der undissoziierten Moleküle zuschreiben, so müssten wir demnach annehmen, dass mit steigender Konzentration eine sehr starke Assoziation derselben untereinander stattfindet, was nicht sehr plausibel ist. Weit ungezwungener erscheint die Annahme, dass unter den dissoziierten

[1]) R. FÜRTH, Ann. Physik **70**, 63. 1923. [2]) P. DEBYE, Physikal. Z. **13**, 97. 1912.

Bestandteilen der Moleküle ausser den einfachen Ionen auch Zwitterionen vorhanden sind, deren relative Konzentration mit wachsender Gesamtkonzentration der Lösung abnimmt, und dass die DK-Erhöhung der Wirkung der grossen Dipolmomente dieser Zwitterionen zuzuschreiben ist, wie bereits in § 1 ausgeführt wurde.

Ferner ist aus den Ergebnissen zu ersehen, dass die Homologen des Glykokolls kleinere DK besitzen als das Glykokoll, und dass mit wachsender Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül die DK abnimmt. Da bei allen α-Monoaminomonocarbonsäuren annähernd ein gleichgrosses Dipolmoment im Molekül zu erwarten ist, da der gegenseitige Abstand von Amino- und Carboxylgruppe bei allen gleich ist (der Einfluss der Grösse des im Molekül übrigbleibenden Restes ist ja, wie aus vielen ausgeführten DK-Messungen an homologen Reihen hervorgeht, ganz gering), so kann diese Abnahme vielleicht darauf deuten, dass mit wachsender Anzahl der Kohlenstoffatome die Zahl der Zwitterionen abnimmt.

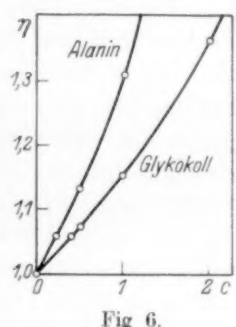


Fig 6.

Es wird vielleicht auch hier die Zähigkeit, die mit wachsender Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül zweifellos zunimmt, einen gewissen erniedrigenden Einfluss auf die DK ausüben. Als Beispiel seien die Viscositätskonzentrationskurven für Glykokoll- und Alaninlösungen nach den Messungen von HEDESTRAND[1]) hier angeführt, die in der Fig. 6 wiedergegeben sind. Aus diesen Kurven ist aber auch gleichzeitig zu sehen, dass der Einfluss der Zähigkeit auf die DK nicht so gross sein kann, dass man damit den nichtlinearen Verlauf der DK-Kurven erklären könnte. Denn der Viscositätsunterschied zwischen einer 0·25 mol. und einer molaren Glykokollösung ist kleiner als der zwischen einer molaren Glykokoll- und einer molaren Alaninlösung, während umgekehrt der Unterschied der DK der beiden letzteren Lösungen wesentlich kleiner ist als der zwischen dem experimentell gefundenen Wert für die molare Glykokollösung und dem, welcher sich aus dem DK-Wert der 0·25 mol. Lösung bei linearem Verlauf der DK berechnen würde.

Die Tatsache, dass das Prolinmolekül eine NH-Gruppe an Stelle einer NH_2-Gruppe enthält, scheint keinen wesentlich erniedrigenden

[1]) G. HEDESTRAND, Z. anorg. Ch. **124**, 153. 1922.

Einfluss auf die DK des Prolins auszuüben, da die kleinen DK-Unterschiede zwischen Prolin und Valin sich auf die Unterschiede der Messtemperaturen leicht zurückführen lassen.

Die hohen DK-Werte der Glutaminsäure werden verständlich, wenn wir bemerken, dass sie zwei Carboxylgruppen im Molekül enthält und damit auch zwei Dipole, einen kleinen und einen grossen. Da Dipolmomente sich wie Vektorgrössen verhalten, so kann die Grösse des resultierenden Dipolmoments des Moleküls, je nach den entsprechenden Richtungen der beiden einzelnen Dipole zwischen deren Summe und deren Differenz variieren.

Dass Glycylglycin eine höhere DK als Glykokoll besitzt, steht in bestem Einklang mit den Voraussagen gemäss der Überlegung in § 1. Auf Grund der Konstitution dieser beiden Stoffe sollte man vielleicht für das Dipeptid eine noch höhere DK erwarten, als die experimentell gefundene. Man könnte dies vielleicht erklären, wenn man annimmt, dass die Kohlenstoffatome im Dipeptidmolekül keine geradlinige Kette bilden, sondern ein bogenförmiges Gebilde darstellen, wodurch eine Verkleinerung des Abstands zwischen Amino- und Carboxylgruppe bewirkt wird. Ausserdem enthält das Dipeptidmolekül noch einen zweiten kleineren Dipol (die $CONH$-Gruppe), der zum grossen Dipol in entgegengesetzter Richtung steht, wodurch das Moment des letzteren einigermassen geschwächt wird.

Diese Überlegungen gelten auch für den Fall eines Tripeptids und man wird demnach zwischen den DK eines Di- und eines Tripeptids keinen grossen Unterschied zu erwarten haben. In der Tat gibt das Leucylglycylglycin fast gleiche DK-Werte wie das Glycylglycin. Da beim Tripeptid, wie in § 4 erwähnt wurde, eine anomale Absorption bemerkt wurde, sind die angegebenen DK systematisch zu hoch, so dass die wahren DK des Tripeptids wahrscheinlich noch kleiner sind als die des Dipeptids. Das bedeutet jedoch noch keineswegs, dass die Dipolmomente des ersteren kleiner sind als die des letzteren. Die anomale Absorption beim Tripeptid deutet vielmehr darauf hin, dass hier eine anomale Dispersion vorliegt, dass also für die hier benutzten Frequenzen der elektrischen Schwingungen die Tripeptiddipole wegen ihrer grossen Reibung nicht mehr den Feldschwingungen vollkommen zu folgen vermögen, so dass die Polarisation und damit die DK kleiner ausfällt als für langsame Schwingungen; bei dem kleineren Dipeptidmolekül dagegen tritt dieser Effekt noch nicht auf.

Die beobachtete Erniedrigung der DK des Wassers durch das Glycinanhydrid steht ebenfalls gemäss § 1 mit den Forderungen der Theorie in bestem Einklang.

§ 6. Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren.

Zum Vergleich mit unseren Ergebnissen stehen Messungen von FÜRTH[1]) über die DK wässeriger Lösungen von Glykokoll, von HEDESTRAND[2]) über wässerige Lösungen von Glykokoll und Alanin, und von WALDEN und WERNER[3]) über Alanin zur Verfügung. FÜRTH arbeitete mit derselben Methode, wie sie hier benutzt wurde, und einer Wellenlänge von 70 cm, jedoch mit gedämpften und nicht wie wir mit ungedämpften Wellen. HEDESTRAND benutzte eine Brückenmethode mit einer Frequenz von $0{\cdot}9 \cdot 10^6$ Hertz, entsprechend einer Wellenlänge von etwa 330 m. WALDEN und WERNER arbeiteten mit einer Resonanzmethode bei etwa 10^8 Hertz, also einer Wellenlänge von 3 m.

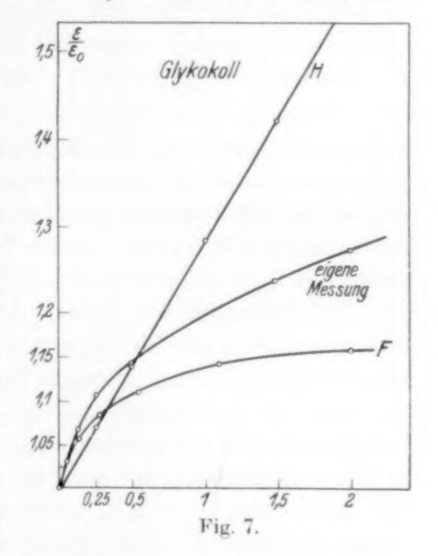


Fig. 7.

Die Werte von FÜRTH stimmen mit unseren Werten bei niedrigen Konzentrationen gut überein, bei höheren Konzentrationen sind die FÜRTHschen Werte kleiner als unsere, der Verlauf der Kurven ist aber sehr ähnlich, während HEDESTRAND einen linearen Anstieg der DK mit der Konzentration findet (Fig. 7). Für Alanin findet HEDESTRAND ganz ähnliche Werte wie für Glykokoll. Wesentlich kleinere Erhöhungen der DK des Wassers durch α-Alanin als wir finden WALDEN und WERNER.

Es läge nahe, die Abweichung zwischen den HEDESTRANDschen Werten einerseits und den FÜRTHschen bzw. unseren andererseits auf die Wirkung der Reibung der Dipole, also auf eine anomale Dispersion zurückzuführen, da HEDESTRAND mit einer einige hundertmal niedrigeren Frequenz gearbeitet hat. Dem steht jedoch, wie im vorher-

[1]) R. FÜRTH, Ann. Physik **70**, 63. 1923. [2]) G. HEDESTRAND, Z. physikal. Ch. **135**, 36. 1928. [3]) P. WALDEN und O. WERNER, Z. physikal. Ch. **129**, 405. 1927.

Tabelle 13. DEK von Glykokoll.

c	FÜRTH $t = 20°$	HEDESTRAND $t = 18°$
0·065	1·038	—
0·13	1·060	—
0·25	—	1·069
0·27	1·084	—
0·50	—	1·139
0·55	1·108	—
1·00	—	1·284
1·10	1·142	—
2·00	—	1·562
2·21	1·155	—
2·50	—	1·706

gehenden Paragraphen ausführlich dargelegt wurde, das gewichtige Argument des Fehlens einer starken Absorption bei dieser Substanz gegenüber. Auch würde damit nicht die Divergenz bei niedrigen Konzentrationen erklärt sein, wo die HEDESTRANDschen Werte kleiner als unsere und die FÜRTHschen sind[1]).

Auf Anregung von EDWIN J. COHN durch WYMAN[2]) ausgeführte Messungen ergaben für Glykokoll analoge Resultate, wie sie HEDESTRAND gefunden hat; es zeigte sich ferner, dass die DK von α-Alanin und anderer α-Aminosäuren, die noch mehr Kohlenstoffatome enthalten, aber alle das gleiche Dipolmoment haben sollten wie Glykokoll, in Übereinstimmung mit unseren Messungen keine wesentlich anderen DK haben wie Glykokoll, während der Übergang von der α-Aminosäure zur entsprechenden β-Aminosäure wegen der damit verbundenen Erhöhung des Dipolmoments eine Erhöhung der DK ergibt. Auch diese Resultate sprechen also durchaus im Sinne der Theorie der Zwitterionen.

Zusammenfassung.

Zur Prüfung der Theorie der Zwitterionen werden die DK wässeriger Lösungen einer Anzahl von Aminosäuren, Polypeptide und von Glycinanhydrid in Abhängigkeit von der Konzentration untersucht. Gemessen wurde mit der zweiten DRUDEschen Methode mittels ungedämpfter elektrischer Wellen von etwa 90 cm Wellenlänge, die mittels

[1]) Zu bedenken ist, dass sich Verfälschungen bei DK-Messungen leitfähiger Substanzen um so schwerer vermeiden lassen, je kleiner die Frequenz ist, mit der gearbeitet wird. [2]) Zitiert nach E. J. COHN (Naturw. **20**, 663. 1932); da die Arbeit von WYMAN noch nicht veröffentlicht ist. Die dort ebenfalls zitierte Arbeit von DEVOTO (Gazz. **60**, 208. 1930) war dem Verfasser nicht zugänglich.

einer Glühkathodenröhre nach der Methode von BARKHAUSEN und KURZ erzeugt wurden. Die Ergebnisse zeigen im Einklang mit der Theorie, dass Aminosäuren und Polypeptide die DK des Lösungsmittels erhöhen, während Glycinanhydrid sie erniedrigt. Die DK der Lösungen scheinen sich mit steigender Konzentration einem Sättigungswert zu nähern, was auf die Verminderung der relativen Zwitterionenkonzentration mit steigender Gesamtkonzentration zurückgeführt wird. Auch die Diskussion der Resultate an den untersuchten Substanzen im einzelnen zeigt sich im vollen Einklang mit der Theorie. Die Messergebnisse werden schliesslich mit denen anderer Autoren verglichen und die Ursachen vorhandener Abweichungen diskutiert.

Die vorliegende Arbeit wurde als Doktorarbeit gelegentlich eines Studienaufenthalts in Prag mit freundlicher Unterstützung von Herrn Prof. R. FÜRTH in dessen Institut ausgeführt. Sie soll mit verbesserten Hilfsmitteln in Jerusalem fortgeführt und auf weitere Polypeptide ausgedehnt werden.

Jerusalem, September 1932.

Hochverdünnte Flammen von Kaliumdampf mit Halogenen[1].

Von

M. Krocsák und G. Schay.

(Aus dem III. Chemischen Institut der Universität Budapest.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 10. 32.)

Nach der Methode der hochverdünnten Flammen werden die Reaktionen $K+Br_2$ und $K+Cl_2$ untersucht. Der chemische Reaktionsmechanismus ist dem der entsprechenden Natriumflammen analog, der Mechanismus der Chemiluminescenz dagegen viel komplizierter. Die Lichtemission dieser Flammen besteht im wesentlichen aus drei Teilen: 1. dem roten Resonanzdublett des Kaliums, 2. dem zweiten violetten Resonanzdublett und 3. aus einem Kontinuum, das sich fast über das ganze sichtbare Spektrum verbreitet und mit dem wohlbekannten Kontinuum im Flammenspektrum des Kaliums identisch sein dürfte. Auf Grund der Beobachtungen wird der Mechanismus der Entstehung aller drei Lichtanteile diskutiert. Ausserdem weisen die Flammen zum Unterschied zu den entsprechenden Natriumflammen eine beträchtliche Elektronenleitfähigkeit auf.

Die ersten Angaben über Kaliumhalogenflammen finden sich bei St. v. Bogdandy und M. Polanyi[2]), die gefunden haben, dass die Lichtstrahlung einer $K+Cl_2$-Flamme zum grössten Teil aus dem roten Resonanzdublett besteht, während das übrige Licht nur etwa 10% der Gesamtstrahlung ausmacht. Auf das systematische Auftreten einer kontinuierlichen Lichtemission bei Kaliumflammen hat G. Schay[3]) aufmerksam gemacht. H. Ootuka hat eine eingehende Untersuchung von Flammen durchgeführt, in denen ein Gemisch von Kaliumdampf und etwa 7 Molproz. Natrium mit Cl_2 und Br_2 reagiert[4]). In dem Licht solcher Flammen überwiegt für das Auge bei weitem das D-Dublett des Natriums, und nur dieses gelangte auf visuellem Wege zur Photometrierung.

[1]) Ein Teil der hier mitgeteilten Ergebnisse ist bereits veröffentlicht: M. Krocsák, Diss., Budapest 1932. [2]) H. Beutler, St. v. Bogdandy und M. Polanyi, Naturw. **14**, 164. 1926. [3]) G. Schay, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 291. 1931. [4]) H. Ootuka, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 422. 1930.

Die Messungen ergaben ein Bild, das dem Typus I von POLANYI und SCHAY[1]), also demselben Mechanismus entspricht, wie die entsprechenden reinen Natriumflammen. Aus den Überhitzungsversuchen berechnet OOTUKA für die Dissoziationswärme der in der sekundären Gasreaktion wirksamen Alkalimetallmoleküle 12·5 kcal. Auf diesen Befund werden wir noch zurückkommen (S. 362).

Im folgenden soll über Versuche an reinen Kaliumflammen berichtet werden. Untersucht wurden ebenfalls Br_2- und Cl_2-Flammen, und zwar nur „Düsenflammen", d. h. solche Flammen, bei denen das Halogen in einem zwei- bis vierfachen Kaliumdampfüberschuss reagiert.

Die Art der Untersuchungen ist dieselbe, wie bei den bisherigen Versuchen an hochverdünnten Flammen, nur ist das Licht der Kaliumflammen visuell nicht zu photometrieren, weshalb die Messungen mit Photozellen ausgeführt wurden. Ein wesentlicher Unterschied gegenüber den entsprechenden Natriumflammen besteht darin, dass das Licht der Kaliumflammen nicht einheitlich ist, sondern aus drei Anteilen besteht:

1. Es überwiegt die Emission des roten Resonanzdubletts des Kaliums 766·5/769·9.

2. Bedeutend schwächer, aber doch noch recht deutlich zu sehen ist das zweite Resonanzdublett 404·4/4·7.

3. Ausser diesen Kaliumlinien tritt noch immer ein Kontinuum auf, das sich zwischen den beiden Linienpaaren, diese aber nicht erreichend, über den grössten Teil des sichtbaren Spektralgebiets erstreckt, mit maximaler Helligkeit im Blaugrünen, aber keinem ausgeprägten Maximum.

Ebenso wie die früheren Beobachter haben auch wir das Vorhandensein von höheren Kaliumlinien festgestellt, aber mit einer Intensität, die neben den Intensitäten der oben genannten drei Lichtanteile zu vernachlässigen ist. Ferner ist in dem Licht unserer Flammen auch immer die *D*-Linie des Natriums enthalten, die von der Verunreinigung des käuflichen Kaliums mit Natrium herrührt, aber ebenfalls mit so geringer Intensität, dass sie bei den Versuchen ausser acht gelassen wurde.

Es wurde die Verteilung des Luminescenzlichtes längs der Reaktionszone (zusammen mit der Niederschlagsverteilung), das Ver-

[1]) M. POLANYI und G. SCHAY, Z. physikal. Ch. (B) 1, 30. 1928.

halten des Lichtes bei Überhitzung der Reaktionszone, ferner die Abhängigkeit der Lichtausbeute vom Dampfdruck des Kaliums untersucht, und zwar jedesmal getrennt für alle drei Lichtanteile.

Ausserdem haben wir gefunden, dass die Kaliumflammen alle eine auffallend grosse elektrische Leitfähigkeit besitzen. Auch diese Leitfähigkeit wurde gründlich untersucht.

Im folgenden sollen die Ergebnisse einzeln besprochen werden.

1. Die Leitfähigkeit der Flammen.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde derart untersucht, dass in den Reaktionsraum parallel zum Düsenrohr, durch das das Halogen einströmt, noch zwei Platinblechelektroden von 1×2 cm in 1 cm Abstand voneinander eingeführt wurden, an der Stelle, wo die Flamme am stärksten ist. Bei den ersten Versuchen ergaben sich schon ohne Anlegung einer Spannung kräftige Galvanometerausschläge beim Zünden der Flammen. Wir erhielten Ströme bis zu etwa 10^{-7} Amp. Diese Eigenströme sind von Flamme zu Flamme nicht reproduzierbar, und sind ganz zum Verschwinden zu bringen, wenn man peinlich darauf achtet, dass die Elektrodenanordnung hinsichtlich der Flammenachse vollkommen symmetrisch ist.

Die Erklärung für dieses Verhalten finden wir darin, dass in der Reaktion der Halogene mit Kaliumdampf freie Ladungsträger entstehen, und zwar, um den Asymmetrieeffekt zu ergeben, an der Wand. Es ist also eine Wandreaktion vorhanden, die freie Ladungsträger erzeugt. Es dürfte dies die Reaktion $K + Hl$ sein, die ja, in Analogie zu den *Na*-Flammen, sicherlich an der Wand verläuft, und von allen in der Flamme möglichen Elementarprozessen die grösste Energie liefert. Aus dem Umstand, dass schon ganz geringe Asymmetrien zur spontanen Stromerzeugung führen, ist man geneigt, auf freie Ladungsträger von sehr grosser Beweglichkeit, also Elektronen, zu schliessen. Es würde sich also in diesem Falle um eine Art chemischen Photoeffekt handeln: die zur Auslösung des Elektrons nötige Energie stammt nicht von einem Lichtquant, sondern von einem chemischen Elementarprozess. Die Quelle der Elektronen dürfte der an den festen Wänden adsorbierte Kaliumfilm sein, der zugleich auch der eine Reaktionspartner ist. Durch die Adsorption wird ja die Elektronenaustrittsarbeit des Kaliums wesentlich herabgesetzt, so dass die Energie der sekundären Wandreaktionen (102 kcal für $K + Cl$, 92 kcal für $K + Br$ und 76 kcal für $K + J$) zur Elektronenauslösung genügen dürfte.

Um die Natur der Ladungsträger festzustellen, haben wir Ablenkungsversuche vorgenommen, und zwar in folgender Anordnung: In das Reaktionsrohr wurden drei Elektroden eingeführt, unmittelbar vor der Düse eine aus wenigen feinen Wolframfäden bestehende Glühkathode, 85 mm davon weiter, also schon ausserhalb der Flammenzone, etwa an ihrem Ende, eine zur Rohrachse senkrechte Platinnetzscheibe, weitere 55 mm entfernt eine Auffangelektrode aus Platinblech. Die Glühkathode wurde zunächst nicht geheizt, zwischen sie und die Netzelektrode eine beschleunigende Spannung von 35 Volt angelegt, deren Richtung umgekehrt werden konnte. Netzelektrode und Auffangelektrode waren durch ein Galvanometer miteinander verbunden. Wenn durch das Versuchsrohr nur Kaliumdampf strömt, ist die Auffangelektrode stromlos, bei beliebiger Richtung der beschleunigenden Spannung. Zündet man die Flamme, so bekommt man einen Galvanometerausschlag nur dann, wenn die Netzelektrode gegenüber dem (noch kalten) Glühdraht positiv ist: die in der Flamme entstehenden Ladungsträger, die durch eine beschleunigende Spannung aus ihr herauszuholen sind, sind also negativ geladen. In einem bestimmten Falle war der Galvanometerausschlag an der Auffangelektrode 28 mm. Durch Heranbringung von zwei grossen Magnetstäben an den Rohrabschnitt zwischen der Netz- und Auffangelektrode ging dieser Ausschlag auf 8 mm zurück, wegen der magnetischen Ablenkung der Ladungsträger. Nun wurde die Halogenzufuhr eingestellt, statt dessen aber die Glühkathode erhitzt, und zwar mit einer Stromstärke, bei der der durch die beschleunigten Glühelektronen zwischen Netz- und Auffangelektrode fliessende Strom wieder einem Galvanometerausschlag von 28 mm entsprach. Bei Heranbringung der Magnetstäbe genau in dieselbe Lage wie vorher, ging der Galvanometerausschlag auch in diesem Falle auf 8 mm zurück. Es ist damit erwiesen, dass in der Flamme freie Elektronen in beträchtlicher Anzahl entstehen. Die Frage, ob nicht gleichzeitig auch positive K-Ionen von der Wand sich ablösen, ist damit noch nicht entschieden, denn auch bei dem Leerversuch ohne Flamme konnten K-Ionen auf die Auffangelektrode nicht herausgeholt werden, trotzdem sie in dem Beschleunigungsraum zwischen Glüh- und Netzelektrode gebildet wurden, was man an dem Linienreichtum des K-Spektrums daselbst erkennen konnte.

Die Stromspannungskurven unserer Flammen zeigen keine Sättigung. Offenbar tritt Stossionisation schon bei ganz niedrigen Span-

nungen auf. Wir mussten daher darauf verzichten, die Zahl der entstehenden freien Ladungsträger zu bestimmen, und konnten nur die relative Leitfähigkeit verschiedener Flammen vergleichen. Es ergibt sich, dass die bei ein und derselben Spannung an verschiedenen Flammen gemessenen Ströme einfach dem Gesamtumsatz proportional sind, unabhängig vom Kaliumdruck: Stromstärke/Umsatz gegen den Kaliumdampfdruck in der Flammenzone aufgetragen, ergibt innerhalb der Reproduzierbarkeit eine horizontale Gerade. Dieser Umstand stimmt auch mit unserer Voraussetzung überein, dass die Elektronen nicht im Gasraum, sondern an der Wand entstehen: ihre Anzahl ist unabhängig vom Kaliumdruck im Gasraum, hängt vielmehr nur von der Zahl der in der Zeiteinheit auf die Wand auftreffenden Halogenatome ab.

Die entsprechenden Natriumflammen zeigen keine derartig hohe Leitfähigkeit, sondern eine um Grössenordnungen geringere. Diese letztere ist zwanglos aus den in diesen Flammen spektroskopisch nachgewiesenen[1]), selten vorkommenden Doppelanregungen von *Na*-Atomen im Gasraum, die zur Ionisation führen können, zu erklären. In der Wandreaktion scheint das Natrium, wohl wegen seiner höheren Austrittsarbeit, nicht zur Elektronenemission angeregt zu werden. Dagegen ist es zu erwarten, dass auch in anderen Fällen, in denen Halogenatome an der Wand mit Kalium reagieren, die charakteristische Leitfähigkeit auftritt. Dieser Fall liegt bei den Kaliumhalogenwasserstoffflammen vor[2]): die in diesen Flammen entstehenden *H*-Atome reagieren mit dem Halogenwasserstoff unter Bildung von H_2 und freien Halogenatomen (z. B. $H + HCl = H_2 + Cl$), und diese Halogenatome weiter an der Wand mit dem Kaliumdampf. Wir haben solche Flammen auf ihre Leitfähigkeit hin geprüft, und tatsächlich eine gegenüber den entsprechenden Natriumflammen stark, wenn auch nicht in dem Mass wie bei den Halogenflammen, erhöhte Leitfähigkeit gefunden; die Reaktion der Halogenatome macht aber bei diesen Flammen auch einen viel geringeren Teil der Gesamtreaktion aus, als bei den reinen Halogenflammen.

Die Ergebnisse über die Leitfähigkeit verschiedener Flammen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

---

[1]) H. Beutler und M. Polanyi, Naturw. **14**, 164. 1926. Daselbst ist auch die von uns hier wiedergefundene geringe Leitfähigkeit der *Na*-Flammen zum erstenmal erwähnt. [2]) G. Schay, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 291. 1931.

Tabelle 1. **Relative Leitfähigkeiten von verschiedenen Flammen.** Alle Flammen mit einem Umsatz von $2 \cdot 10^{-6}$ Mol/sec. Die in der letzten Spalte verzeichneten Ströme sind mit einer an die Elektroden angelegten Spannung von 10 Volt erhalten.

Reaktion	Versuchs-nummer	Strom
$Na + Cl_2$	74	$3 \cdot 10^{-8}$
$K + Cl_2$	75	$3 \cdot 10^{-6}$
$Na + Br_2$	67	$2 \cdot 10^{-8}$
$K + Br_2$	83	$2 \cdot 10^{-6}$
$Na + HCl$	69	$3 \cdot 10^{-8}$
$K + HCl$	70	$3 \cdot 10^{-7}$
$Na + HBr$	73	$3 \cdot 10^{-8}$
$K + HBr$	72	$5 \cdot 10^{-7}$

Man könnte versucht sein, die Entstehung der Elektronen, von der hier vertretenen Auffassung verschieden, dadurch zu erklären, dass von der Lichtstrahlung der Flammen in dem an der Wand adsorbierten Kaliumfilm gewöhnliche Photoelektronen ausgelöst werden. In diesem Falle müsste aber die Zahl der Elektronen dieselbe Abhängigkeit vom Kaliumdampfdruck zeigen, wie die Lichtausbeute der Flammen. Das ist aber nicht der Fall.

2. Die kontinuierliche Lichtemission.

Zunächst soll diese besprochen werden, da ihr Verhalten verhältnismässig am einfachsten ist. Die kontinuierliche Lichtemission nimmt ihren Ursprung von der Wand. Betrachtet man die Flamme längs der Rohrachse durch ein frontal angebrachtes Fenster mit davorgehaltenem Nickelacetatfilter (dieses absorbiert die roten und violetten Resonanzlinien des Kaliums und lässt nur das Kontinuum durch), so sieht man schon bei den niedrigsten Drucken, dass die Intensität des Kontinuums in der Nähe der Wände grösser ist als in dem freien Gasraum. Bei Steigerung des Kaliumdampfdruckes wird das Kontinuum ganz an die Wände gedrückt, so dass man nur zwei konzentrische, stark leuchtende Ringe sieht: den einen an der Rohrwand, den anderen an der Mündung des Düsenrohres. Die Erreger dieses Leuchtens entstehen also an den Wänden und gelangen von da aus in den Gasraum, und zwar um so weiter weg von der Wand, je geringer der Kaliumdruck ist.

Es ist gelegentlich schon erwähnt worden, dass die Kaliumhalogenwasserstoffflammen dasselbe Kontinuum emittieren. Da diese Flammen

mit den Halogenflammen nur den einen chemischen Elementarprozess der Vereinigung von Kalium und Halogenatomen an der Wand gemeinsam haben, wird man dazu geführt, auch die Entstehung des Kontinuums dieser Reaktion zuzuschreiben.

Es ist die Verteilung des kontinuierlichen Lichtanteils längs der Reaktionszone ausgemessen worden (siehe Fig. 3). Diese ist etwas, aber nicht viel breiter als die Niederschlagsverteilung, die selbst beträchtlich breiter ist, als bei den entsprechenden Natriumflammen. Dieser letztere Umstand liegt daran, dass die sekundäre Reaktion (die der Halogenatome) bei Kalium langsamer läuft als bei Natrium. Die Verteilung der kontinuierlichen Lichtemission entspricht also der der Sekundärreaktion, was eine weitere Stütze der Behauptung bildet, dass dieser Lichtanteil von dieser Reaktion herrührt.

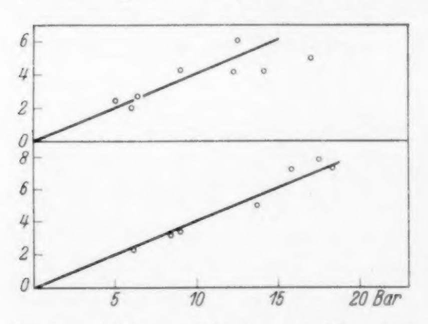


Fig. 1 und 2. Ausbeute der Flammen an kontinuierlichem Licht in Abhängigkeit vom Kaliumdruck. Die Ordinaten in willkürlichen Einheiten.

Bei Überhitzung der Reaktionszone bleibt die Lichtstärke des Kontinuums unverändert, der molekulare Anteil des K-Dampfes spielt also bei seinem Zustandekommen keine Rolle.

Die absolute Grösse der Lichtausbeute an kontinuierlichem Licht konnte nicht festgestellt werden, da wir nicht in der Lage waren, die absolute Empfindlichkeit der zur Messung verwendeten Photozelle zu bestimmen. Da aber das Kontinuum auch bei den schwächsten Flammen noch recht deutlich im Spektroskop zu sehen ist, muss die Lichtausbeute in der Grössenordnung von 1% gelegen sein. Die Abhängigkeit der Lichtausbeute (Lichtstärke/Umsatz pro Sekunde) von dem Kaliumdampfdruck in der Reaktionszone ergibt eine vom Nullpunkt ausgehende Gerade (siehe Fig. 1 und 2), sowohl bei den Br_2- wie den Cl_2-Flammen. Die Lichtstärke ist also dem sekundlichen Umsatz oder der Zahl der pro Sekunde entstehenden Halogenatome und dem Kaliumdruck in dem Gasraum proportional. An dem Zustandekommen des kontinuierlichen Lichtes nimmt also auch der atomare Anteil des K-Dampfes teil.

Man kommt mithin zu dem Ergebnis, dass an der Wand durch die sekundäre Wandreaktion $K + Hl = KHl$ entstehende energiereiche

Partikel sich von der Wand ablösen und in dem Gasraum sich mit K-Atomen unter Emission des beobachteten Kontinuums umsetzen. Da die Emission dieses Kontinuums von der Natur des Reaktionspartners des Kaliums offenbar unabhängig ist, indem alle Kaliumflammen dasselbe Kontinuum aussenden, wird man zu der Vermutung geführt, dass die in Betracht kommenden energiereichen Partikel irgendwie angeregte K-Atome sein dürften.

Da wir im vorigen Abschnitt gesehen haben, dass die sekundäre Wandreaktion aus dem adsorbierten Kalium Elektronen auslöst, liegt die Entstehung von hochangeregten K-Atomen oder K-Ionen daselbst auch im Bereich der Möglichkeit.

Es erhebt sich somit die Frage, ob es einen Mechanismus gibt, nach welchem zwei K-Atome, und zwar ein gewöhnliches und ein angeregtes (ionisiertes) K, in einem Wechselwirkungsprozess miteinander eine kontinuierliche Lichtemission ergeben. Wenn man die Wasserstoffähnlichkeit der Alkaliatome in Betracht zieht, ist ein derartiger Mechanismus tatsächlich denkbar. Beim H_2 ist ja das wohlbekannte ultraviolette Emissionskontinuum vorhanden, und durch Übergänge aus hochangeregten Molekülzuständen in die Abstossungskurve zweier normaler H-Atome erklärt worden[1]). Die hochangeregten Molekülzustände können sich aber nicht nur durch Anregung des fertigen Moleküls, sondern auch aus dem Zusammentritt eines normalen Atoms und eines Angeregten, oder des Molekülions und eines Elektrons ergeben. Diese Entstehungsmöglichkeiten eines Kontinuums sind nach Analogie des H_2 auch bei den Alkalimetallen anzunehmen und es ist leicht einzusehen, dass diese Kontinua in dem sichtbaren Spektralgebiet zu erwarten sind[2]).

Den Zusammentritt eines normalen und eines von der Wand stammenden angeregten K-Atoms zu einem intermediären Molekül als Erklärung für das Kontinuum in unseren Flammen anzunehmen, stösst auf folgende Schwierigkeit: Da das Kalium keine metastabilen Anregungszustände besitzt, ist die Lebensdauer der an der Wand möglicherweise entstehenden angeregten Atome viel zu klein, als dass sie so weit vom Entstehungsort weggelangen könnten, als es zur Erklärung

[1]) Winans und Stückelberg, Pr. Nat. Acad. Washington **14**, 867. 1928.
[2]) Wir möchten die Vermutung aussprechen, dass die seit langem bekannten Kontinua in allen Alkalimetallbogenspektren vielleicht auf diese Weise zu erklären sind.

des weit in den Gasraum hinein sich erstreckenden kontinuierlichen Leuchtens notwendig wäre. Weniger Schwierigkeiten bietet vielleicht die Annahme der Bildung von Molekülionen: Nachdem es erwiesen ist, dass an der Wand Elektronen ausgelöst werden, ist es sehr wohl möglich, dass auch K-Ionen in den Gasraum gelangen, die sich dann an K-Atome anlagernd, mit diesen Molekülionen bilden. Aus der Rekombination dieser Molekülionen mit den ebenfalls vorhandenen Elektronen können dann die hochangeregten Molekülzustände entstehen, die zur Emission des Kontinuums führen. Diese Erklärungsmöglichkeit soll natürlich mit allem nötigen Vorbehalt mitgeteilt werden, mit der Bemerkung jedoch, dass wir für die Entstehung des Kontinuums keine andere finden können, die mit allen Beobachtungstatsachen in Einklang zu bringen wäre.

Eine einfache Rekombination von K-Ionen und Elektronen ist auszuschliessen, da nach Ausweis der Lichtausbeutekurve des Kontinuums an seinem Zustandekommen auch der K-Dampf im Gasraum teilnimmt. Eine andere Möglichkeit wäre die, dass das Kontinuum einer anderen Molekülart, etwa Kaliumhydrid, zuzuschreiben ist. Dann müsste aber Kaliumdampf mit aktivem Wasserstoff dasselbe Kontinuum besonders stark emittieren, was jedoch nach Versuchen von Bonhoeffer[1]) nicht der Fall ist.

3. Der rote Lichtanteil.

a) Zündet man eine $K+Cl_2$- oder $K+Br_2$-Flamme, so sieht man beim Austritt der Flamme aus der Düse in das Reaktionsrohr einen im Verhältnis zu den übrigen Zonen sehr stark rot leuchtenden Kern an der Düsenmündung. Es sieht aus, als ob in der grösseren Flamme noch eine kleine rote Flamme an der Düsenmündung brennen würde. Sowie sich die Rohrwände mit Niederschlag belegen, wird die Erscheinung immer diffuser, die Verteilung des roten Lichtes zeigt aber noch immer ein sehr steiles Maximum an der Düsenmündung. Die Verteilungskurve ist viel schmaler als die Niederschlagskurve (siehe Fig. 3). Offenbar wird also das rote Resonanzdublett von den Primärreaktionen $K+Hl_2=KHl+Hl$ kräftig angeregt. Betrachtet man die Flamme durch ein Rotfilter, so sieht man aber, dass auch die übrigen, von der Düse entfernter gelegenen Flammenteile, wenn auch viel schwächer, rot leuchten. Ein geringerer Teil des roten Lichtes wird

1) K. F. Bonhoeffer, Z. physikal. Ch. **116**, 391. 1925.

also auch durch die Sekundärreaktion der *Hl*-Atome angeregt. Orientierende Versuche mit $K+J_2$ zeigen dasselbe Bild.

Zur Anregung der roten *K*-Linien sind vom Grundzustand aus 37·0 kcal erforderlich. Die Primärreaktionen:

$$K+Cl_2 = KCl + Cl + 44{\cdot}3 \text{ kcal}$$
$$K+Br_2 = KBr + Br + 46{\cdot}8 \quad ,,$$
$$K+J_2 = KJ + J + 40{\cdot}8 \quad ,,$$

liefern mithin genügend Energie, um diese Linien anzuregen. Man hat also anzunehmen, dass die in diesen Reaktionen entstehenden

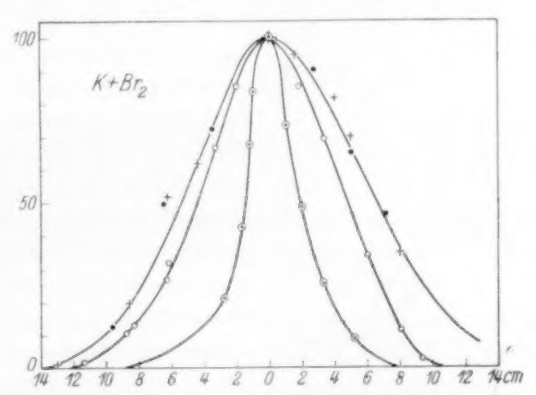


Fig. 3. Verteilung des Niederschlags und der drei Lichtanteile einer $K+Br_2$-Flamme. ○ = Niederschlagsmengen, ⊙ = Lichtstärke im Rot, + = Lichtstärke im Violett, ● = Lichtstärke des Kontinuums. Die Ordinaten in willkürlichem Massstab, die Abszissen in Zentimeter von der Düsenmündung gerechnet. Man sieht, dass die Verteilung des roten Lichtes schmaler ist als die Niederschlagskurve, während die Verteilungen des violetten und des kontinuierlichen Lichtes etwas breiter sind und praktisch miteinander zusammenfallen.

KHl-Moleküle die freiwerdende Reaktionsenergie mit sich nehmen, und diese dann in Zusammenstössen mit *K*-Dampfatomen an diese abgeben. Die Primärreaktionen leuchten also in diesem Falle nach demselben Mechanismus, wie z. B. die Sekundärreaktionen bei den *Na*-Sublimatflammen[1]). Für den von der Primärreaktion angeregten Anteil des roten Lichtes der $K+Hl_2$-Flammen wird man demnach

[1]) H. Ootuka und G. Schay, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 68. 1928. H. Ootuka, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 414. 1930.

dasselbe Verhalten erwarten, als von dem Licht der *Na*-Sublimatflammen: Die Verteilungskurve nicht breiter als die Niederschlagskurve; unveränderte Lichtstärke bei Überhitzung der Reaktionszone; Lichtausbeute mit dem Kaliumdampfdruck langsamer als linear ansteigend und einem Grenzwert zustrebend.

Die Verhältnisse werden aber dadurch komplizierter, dass das rote Licht nicht allein von der Primärreaktion herrührt, sondern zum Teil auch von der Sekundärreaktion angeregt wird. Das Verhalten muss also auch Züge des für die Lichtanregung durch die Sekundärreaktion der Alkalimoleküle und Halogenatome charakteristischen „Typus I" aufweisen.

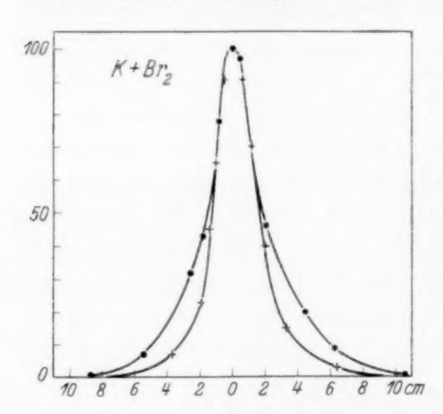


Fig. 4. Änderung der Verteilung des roten Lichtes beim Überhitzen der Reaktionszone. ● = Relative Lichtwerte bei 245°, + = Relative Lichtwerte bei 345°.

b) Der Überhitzungseffekt wurde nach zwei Seiten hin untersucht: Nach der Wirkung auf die Lichtverteilungskurve einerseits, auf die Lichtstärke andererseits. Für die Wirkung auf die Lichtverteilung zeigt Fig. 4 ein typisches Beispiel. Bei der Überhitzung der Reaktionszone von der normalen Versuchstemperatur (etwa 245° C) auf eine um 100° höhere wird die Lichtverteilungskurve etwas schmaler, dem Umstand entsprechend, dass die gemessene Kurve eigentlich die Superposition von zwei Kurven ist: der sehr schmalen Kurve, die dem durch die Primärreaktion angeregten Licht entspricht, und einer viel breiteren, die von der Sekundärreaktion herrührt. Bei der Überhitzung wird nach dem bekannten Mechanismus (Dissoziation der den einen Reaktionspartner bildenden K_2-Moleküle) nur dieser letztere Lichtanteil, und zwar sehr stark, abgeschwächt, übrig bleibt praktisch nur der von der Primärreaktion herrührende Lichtanteil, der für sich eben die schmalere Verteilung zeigt. Aus dem geringen Mass des Schmalerwerdens kann man schon schliessen, dass der bei weitem grössere Teil des roten Lichtes von der Primärreaktion angeregt wird.

Die Messung der Änderung der Lichtstärke bei der Überhitzung gestattet, das Verhältnis der beiden Lichtanteile genauer zu berechnen. Tabelle 2 enthält die Ergebnisse unserer diesbezüglichen Messungen.

Tabelle 2. **Abschwächung des roten Lichtes durch Überhitzen der Reaktionszone.** Die neben den Temperaturen eingetragenen J-Werte sind die Lichtstärken in willkürlichen Einheiten (Elektrometerausschläge). p_K = Kaliumdruck in der Flammenzone, J'_2 = prozentualer Anteil des Lichtes bei der Temperatur T', der von der Sekundärreaktion stammt.

Nr.	Reaktion	T'	J'	T''	J''	T'''	J'''	T^{IV}	J^{IV}	T^{V}	J^{V}	p_K	J'_2
123	$K + Br_2$	528	55	—	—	—	—	—	—	615	45	9·3	21 %
118	$K + Br_2$	518	60	—	—	—	—	—	—	618	46	10·5	27 „
121	$K + Br_2$	528	69	555	59	598	53	618	52	643	51	16·3	30 „
122	$K + Br_2$	507	82	531	69	560	53	587	52	615	51	19·2	41 „
120	$K + Br_2$	528	50	553	42	587	36	613	32	630	30	20·2	40 „
119	$K + Br_2$	525	62	—	—	—	—	—	—	628	35	25·1	49 „
128	$K + Cl_2$	523	51	553	47	586	46	608	45	—	—	11·0	11 „
126	$K + Cl_2$	518	86	—	—	—	—	—	—	618	76	16·2	13 „
129	$K + Cl_2$	525	66	553	59	587	57	610	56	—	—	16·4	18 „
127	$K + Cl_2$	528	40	—	—	—	—	—	—	618	33	25·6	21 „

In der letzten Spalte ist berechnet, wieviel von der gesamten Lichtstärke das Licht der Sekundärreaktion ausmacht. Die Berechnung geschieht wie folgt:

Sowohl das bei der niedrigeren wie das bei der höheren Temperatur gemessene Licht setzt sich aus zwei Teilen zusammen: aus einem unveränderlichen Teil J_1 und einem veränderlichen J_2. Die gemessene Differenz der Lichtstärken ist demnach gleich der Abschwächung von J'_2 auf J''_2 bei der Änderung der Temperatur von T' auf T'':

$$J' = J'_1 + J'_2 \quad \text{und} \quad \Delta J = J''_2 - J'_2.$$

Wenn die Abschwächung von J_2 auf der bei höherer Temperatur geringeren Konzentration der K_2-Moleküle beruht, so gilt:

$$\log \frac{J''_2}{J'_2} = \frac{Q}{4{\cdot}573} \cdot \Delta \frac{1}{T},$$

wo Q die Dissoziationswärme der K_2-Moleküle bedeutet, für die wir rund 14 kcal eingesetzt haben[1]). Aus den beiden Gleichungen lässt sich J'_2 berechnen. Der Vergleich mit J', der gesamten Lichtstärke bei T', ergibt die in der letzten Spalte der Tabelle angeführten Prozentzahlen. In der Tabelle sind unter p_K auch die Kaliumdrucke in der Reaktionszone angeführt. Man sieht, dass die Prozente an sekundärem Licht um so grösser sind, je grösser p_K. Das entspricht durchaus der

[1]) Carelli und Pringsheim, Z. Physik **44**, 643. 1927.

Erwartung, da ja der sekundäre Lichtanteil, dem Typus I entsprechend, mit steigendem Kaliumdruck stärker als linear ansteigt, während das von der Primärreaktion herrührende Licht entsprechend dem Typus II einem konstanten Grenzwert zustrebt. Der relative Anteil an sekundärem Licht in dem Gemisch muss also mit steigendem *K*-Druck zunehmen.

c) Die Lichtausbeutekurven für das rote Licht zeigen die Fig. 5 und 6. Wie man sieht, beginnen die Kurven mit einem langsameren

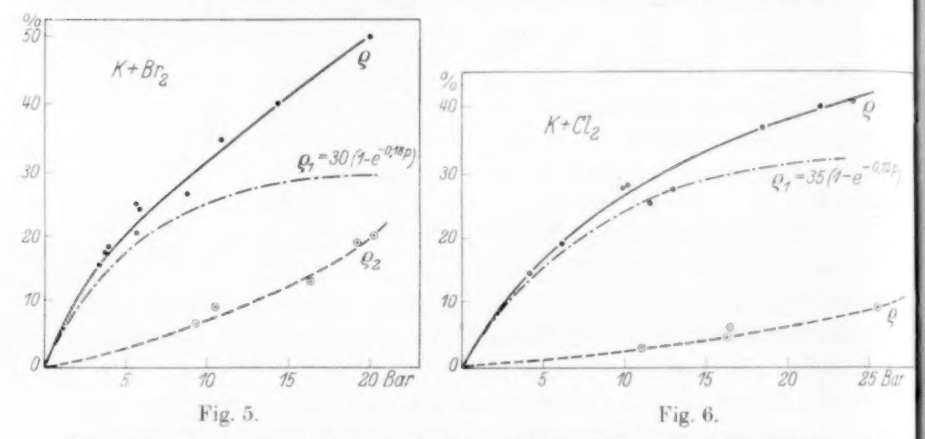


Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 5 und 6. Ausbeute an rotem Licht in Abhängigkeit vom Kaliumdruck. ϱ ist die direkt gemessene Lichtausbeutekurve, ϱ_2 die hieraus und aus den Überhitzungsversuchen berechnete Lichtausbeute der sekundären Gasreaktion. ϱ_1 ist die Differenzkurve $\varrho - \varrho_2$, und gleich der Lichtausbeute der Primärreaktion.

als linearen Anstieg (Typus II), streben aber dann bei höheren Kaliumdrucken keinem konstanten Grenzwert zu, sondern steigen durchweg weiter an (Typus I). Insbesondere ist das bei der Lichtausbeutekurve der Br_2-Flammen zu sehen, während die Kurve der Cl_2-Flammen mit einem Grenzwert noch eben vereinbar wäre.

Offenbar sind also die gefundenen Lichtausbeutekurven Superpositionen von je zwei Kurven, die einzeln den Typen I und II entsprechen. In die Figuren ist diese Zerlegung eingetragen. Sie wurde auf folgende Weise gewonnen: Auf Grund der vorhin unter b) mitgeteilten Versuche weiss man, wieviel von dem Gesamtlicht bei den verschiedenen Kaliumdrucken von der Sekundärreaktion stammt. Diese Anteile sind in die Figuren 5 und 6, bezogen auf die zu den entsprechenden *K*-Drucken gehörigen Gesamtlichtausbeutewerte, eingetragen.

und die so gewonnene Punktschar durch die untersten Kurven der Figuren miteinander verbunden. Diese untersten Kurven sind also die Lichtausbeutekurven der Sekundärreaktionen: wie man sieht, entsprechen sie tatsächlich dem Typus I. Die Differenzen der Gesamtlichtausbeute- und der Sekundärlichtausbeutekurven sind die mittleren Kurven der Figuren: sie entsprechen vollkommen dem Typus II. Für die Lichtausbeutekurven dieses letzteren Typus haben OOTUKA und SCHAY zwei voneinander etwas verschiedene, die experimentellen Ergebnisse gleich gut wiedergebende theoretische Formeln abgeleitet[1]). Die eine dieser Formeln lautet:

$$\varrho = c(1 - e^{-kp\kappa}),$$

wo c den höchstmöglichen Wert der Lichtausbeute, also den Grenzwert, dem die Kurven zustreben, bedeutet, während k die Wahrscheinlichkeit dafür ist, dass ein in der Reaktion gebildetes energiereiches KHl-Molekül mit einem Alkaliatom zusammenstösst und dieses zum Leuchten anregt, bevor es an der Wand energetisch entwertet wird. In diesem Sinne ist k gleich dem Verhältnis des Rohrhalbmessers zu der mittleren freien Weglänge, die bei der Übertragung der Reaktionsenergie von dem energiereichen Molekül auf ein Alkaliatom wirksam ist.

Die in die Figuren eingezeichneten, zunächst empirisch gewonnenen Kurven für die Lichtausbeute der Primärreaktionen entsprechen mit sehr grosser Genauigkeit der obigen Formel mit folgenden Werten der Konstanten:

$$K + Br_2 : c = 30, \quad k = 0{\cdot}18$$
$$K + Cl_2 : c = 35, \quad k = 0{\cdot}12.$$

Die k-Werte entsprechen einer mittleren freien Weglänge von 9 bzw. 13 cm für die Zusammenstösse zwischen energiereichen KHl-Molekülen und K-Atomen, sind also etwa den normalen gastheoretischen freien Weglängen gleich.

Zu den in den Figuren angegebenen Absolutwerten der Lichtausbeuten ist zu bemerken, dass diese Werte nicht, wie in den früheren Arbeiten, auf die eine oder die andere Teilreaktion (also den halben sekundlichen Umsatz) bezogen sind, sondern auf den Gesamtumsatz, dem Umstand entsprechend, dass das Licht von beiden Reaktionen angeregt wird. Ausserdem können die angegebenen Werte nur eine geringe Genauigkeit beanspruchen, und nur mehr eine grössenordnungsmässige Bedeutung haben, da die Bestimmung der absoluten Emp-

[1]) H. OOTUKA und G. SCHAY, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 68. 1928. **7**, 414. 1930.

findlichkeit der zu den Messungen verwendeten Photozelle nur mit geringer Genauigkeit durchzuführen war.

d) Die Verteilungskurven des roten Leuchtens kann man noch zur Abschätzung der Geschwindigkeit der Primärreaktion verwenden. Man bedient sich zu diesem Zweck am besten der Halbwertsbreite der Verteilungskurven, da diese, wie aus Fig. 4 ersichtlich, durch den Umstand, dass ein Teil des Lichtes von der Sekundärreaktion herrührt, nicht vergrössert wird (würde man über den ganzen Kurvenverlauf mitteln, so würde die Sekundärreaktion eine geringere Geschwindigkeit vortäuschen). Nach der von POLANYI und SCHAY entwickelten Theorie der Düsenflammen[1]) ist der Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k und der Halbwertsbreite B gegeben durch die Gleichung:

$$k = \frac{\ln 2}{K \cdot q \cdot p_K \cdot B},$$

wo K den spezifischen Strömungswiderstand des Reaktionsrohres für die Hl_2-Moleküle und q den Rohrquerschnitt bedeutet.

Tabelle 3. Berechnung der Geschwindigkeit der Primärreaktion aus der Halbwertsbreite der roten Lichtemission. p_K = Kaliumdruck. B = Halbwertsbreite. k = Geschwindigkeitskonstante in Mol/sec, bezogen auf Bar und Kubikzentimeter.

Nr.	Reaktion	p_K	B	k
9	$K + Br_2$	4·7	1·50	$6{\cdot}1 \cdot 10^{-8}$
13	$K + Br_2$	7·7	1·25	$4{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$
5	$K + Br_2$	10·3	1·60	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$
127	$K + Cl_2$	19·9	1·60	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-8}$
117	$K + Cl_2$	25·4	1·60	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$

Die Geschwindigkeitskonstante k ist also, abgesehen von einem konstanten Faktor, umgekehrt proportional dem Kaliumdruck p_K und der Halbwertsbreite B. In der Tabelle 3 sind einige von unseren sehr zahlreichen Verteilungsmessungen angeführt. Es fällt auf, dass trotz der Änderung von p_K innerhalb weiter Grenzen die Halbwertsbreite überall innerhalb der Messfehler die gleiche ist, während sie sich von Versuch zu Versuch umgekehrt proportional p_K ändern sollte. Das weist darauf hin, dass wir an die Grenze des Auflösungsvermögens gelangt sind, und dass noch schmalere Verteilungen nicht mehr zu

[1]) M. POLANYI und G. SCHAY, Z. physikal. Ch. (B) 1, 30. 1928.

messen sind, sei es, weil wir zu den Messungen vor der Photozelle einen 1·5 cm breiten Spalt benutzt haben (siehe den experimentellen Teil), oder weil das Licht durch Streuung an dem Wandbeschlag breiter erscheint als es tatsächlich ist. Aus den Daten der Tabelle haben wir mithin zu schliessen, dass die bei den kleinsten Kaliumdrucken erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten der Wirklichkeit näher kommen, als die bei höheren Drucken gemessenen. Wir kommen so zu einem unteren Grenzwert der Geschwindigkeitskonstante der Primärreaktion von etwa $6 \cdot 10^{-8}$ (in Molen, bezogen auf Bar und Kubikzentimeter), für $K + Br_2$ und $K + Cl_2$ gleicherweise. Die aus der normalen gaskinetischen Stosszahl zu berechnende maximale Geschwindigkeitskonstante ist etwa ebenso gross, so dass die Primärreaktionen genau so wie beim Natrium mit der höchstmöglichen Geschwindigkeit im Gasraum ablaufen, indem jeder Zusammenstoss der Reaktionspartner zur Reaktion führt, und zwar mit einem grösseren als dem normalen gastheoretischen Wirkungsquerschnitt.

4. Der violette Lichtanteil.

Die Verteilungskurven des violetten Lichtes sind sowohl bei den Cl_2- wie den Br_2-Flammen breiter als die Niederschlagskurven, und fallen mit der Verteilung der kontinuierlichen Lichtemission zusammen (Fig. 3). Das violette Dublett wird also offenbar von der Sekundärreaktion angeregt, wie das ja auch energetisch kaum anders möglich ist, da zu seiner Anregung vom Grundzustand aus 70·6 kcal erforderlich sind, und diese Energie von den Primärreaktionen nicht geliefert wird.

Bei Überhitzung der Reaktionszone nimmt die Lichtstärke ganz deutlich und in reproduzierbarer Weise ab, aber die Abschwächung ist viel geringer, als man nach dem Mechanismus des Typus I erwarten würde, wenn man für die sekundäre Gasreaktion

$$K_2 + Hl = KHl + K$$

ansetzt. Wenn man die Lichtschwächung, so wie bei den entsprechenden Na-Flammen, der mit der Temperaturerhöhung zunehmenden Dissoziation der Alkalimetallmoleküle zuschreibt, bekommt man für die Dissoziationswärme dieser Moleküle aus den gemessenen Überhitzungswerten viel zu kleine Zahlen, nämlich bei den Br_2-Flammen durchweg etwa 4 kcal, bei den Cl_2-Flammen 6 kcal, unabhängig von der Grösse des Kaliumdruckes in der Reaktionszone und von der Grösse und Lage des Temperaturintervalls der Überhitzung. Da die

Dissoziationsenergie der K_2-Moleküle demgegenüber 14 kcal (mit einer Fehlergrenze von ± 2 kcal) beträgt, und wir auch sonst keine Molekülart angeben können, die in dem Reaktionsmechanismus vorkommt und eine derart kleine Dissoziationswärme besitzt, müssen wir aus unseren Überhitzungsversuchen schliessen, dass das violette Dublett nur zum Teil nach dem Mechanismus des Typus I von der sekundären Gasreaktion zwischen Kaliummolekülen und Halogenatomen angeregt wird, zum anderen Teil aber von einem Prozess stammt, auf den die Temperaturerhöhung ohne Einfluss ist. Dieser von der Temperatur unabhängige Lichtanteil berechnet sich bei den Br_2-Flammen zu etwa 55 %, bei den Cl_2-Flammen zu etwa 40 % des gesamten violetten Lichtes.

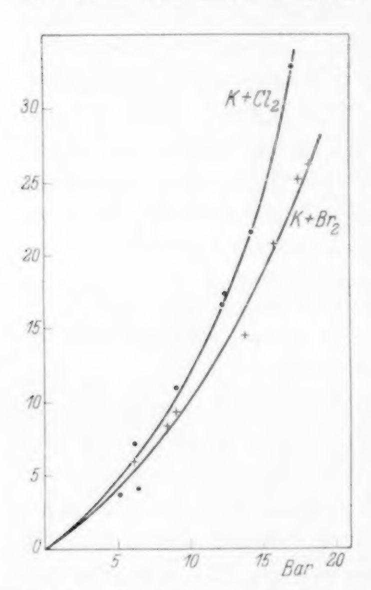


Fig. 7. Ausbeute an violettem Licht in Abhängigkeit vom Kaliumdruck. ● = Messpunkte der $K + Cl_2$-Flammen, + = Messpunkte der $K + Br_2$-Flammen.

Da das Verhältnis der beiden Lichtanteile von dem Kaliumdruck unabhängig ist, müssen beide dieselbe Abhängigkeit vom letzteren zeigen, also müssen ihre Lichtausbeutekurven dieselbe Gestalt haben. Die experimentell gefundenen Lichtausbeutekurven für das gesamte violette Licht sind in der Fig. 7 wiedergegeben. Der Ordinatenmassstab (Lichtausbeuteprozente) ist für die beiden Kurven relativ richtig, die absolute Grösse ist aber zunächst willkürlich gewählt, da wir die absolute Empfindlichkeit unserer Photozelle an der Stelle der violetten Linien aus technischen Gründen nicht bestimmen konnten. Immerhin dürfte der Massstab, nach dem visuellen Eindruck zu urteilen, grössenordnungsmässig richtig sein und stimmt auch mit dem Befund von Ootuka an mit Natrium gemischten Flammen ungefähr überein[1]).

Man sieht, dass beide Kurven durchaus dem Typus I entsprechende Gestalt haben, indem die Lichtausbeute mit dem Dampfdruck

[1]) H. Ootuka, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 422. 1930. Vgl. da insbesondere die Kurve der „reduzierten Lichtausbeute", Fig. 2.

des Kaliums schneller als linear zunimmt. Nimmt man eine Trennung der Kurven in zwei Anteile nach den oben aus den Überhitzungsversuchen gewonnenen Prozentzahlen vor, so haben natürlich beide Anteile eine ähnliche Gestalt. Das ist für den Anteil, den wir der sekundären Gasreaktion zuschreiben, selbstverständlich, für den anderen, von der Temperatur unabhängigen Anteil gewinnen wir aber dadurch einen neuen Anhaltspunkt zu seiner Deutung. Danach wird dieser letztere Anteil des violetten Lichtes derart angeregt, dass eine im wesentlichen quadratische Abhängigkeit vom K-Druck resultiert. Da diese quadratische Abhängigkeit nicht auf die Rolle der K_2-Moleküle zurückgeführt werden kann, müssen K-Atome an der Anregung zweimal teilnehmen. Man wird so zu der Annahme geführt, dass es sich bei diesem Lichtanteil um Doppelanregungen handelt. Solche Doppelanregungen sind in den hochverdünnten Flammen wiederholt nachgewiesen, aber immer in viel geringerem Umfang, als es in unserem Falle den Anschein hat. Bei unseren Flammen liegen aber die Verhältnisse für doppelte Anregungen besonders günstig, indem von der Primärreaktion, auf einen engen Raum konzentriert, sehr viele angeregte K-Atome gebildet werden, und ein nochmaliger Energiehub sowohl durch die Primär- als auch durch die Sekundärreaktion genügt, um den $3P$-Zustand zu erzeugen (der Energieinhalt der ersten $2P$-Anregungsstufe beträgt 37·0 kcal, die Energie der Primärreaktionen dazu, bekommt man bei Cl_2 schon 81·3, bei Br_2 83·8 kcal, während zur Anregung des $3P$-Zustands 70·6 kcal erforderlich sind). Die grösste Wahrscheinlichkeit besitzt folgender Prozess, der keine eigentliche Doppelanregung darstellt: ein durch einen primären Elementarprozess angeregtes K-Atom geht seinerseits eine Primärreaktion ein; das dabei entstehende KHl-Molekül besitzt genügend Energie, um die violette Linie anzuregen. Bei den Natriumflammen kommen aber für Doppelanregungen nur zwei sekundäre Elementarprozesse in Betracht, deren Zusammentreffen natürlich viel seltener ist.

Da aber die Lichtausbeutekurven nicht ganz quadratisch sind, ist es innerhalb der Messfehler möglich, dass ein geringer Anteil des Lichtes noch von einer dritten Quelle stammt. Es ist sogar höchstwahrscheinlich, dass dies der Fall ist: Nachdem wir zur Erklärung der kontinuierlichen Lichtemission (Abschn. 2) angenommen haben, dass sich von der Wand durch die sekundäre Wandreaktion gebildete K-Ionen ablösen und in den Gasraum gelangen, ist es wahrscheinlich, dass diese K-Ionen nicht nur zur Anregung der kontinuierlichen

Emission führen, sondern auch direkt mit Elektronen rekombinieren, wobei sie dann bei der Rückkehr in den Normalzustand unter anderen auch die Resonanzlinien emittieren, sowohl die violetten wie auch die roten. In dem geringen Umfang, in dem man diese Prozesse heranzuziehen braucht, sind sie mit den Lichtausbeutekurven sowohl des roten wie auch des violetten Lichtes durchaus verträglich.

In diesem Zusammenhang ist auch ein näheres Eingehen auf die Ergebnisse von H. Ootuka an mit Natriumdampf gemischten Kaliumflammen am Platze. Insbesondere bedarf sein Befund, dass die wirksamen Alkalimoleküle eine Dissoziationswärme von 12·5 kcal besitzen, einer Erklärung. Da in dem Dampfgemisch, mit dem er gearbeitet hat, 7 Molproz. Natrium enthalten war, so lässt sich berechnen, wie die Zusammensetzung des molekularen Anteils des Alkalidampfes war. Mit den Dissoziationswärmen von 18·5 kcal für Na_2 und 14 kcal für K_2, und unter Berücksichtigung der chemischen Konstanten, berechnet sich — abweichend von Ootukas einfacherer Annahme — ein Gehalt von rund 40% Na_2 im molekularen Anteil des Dampfes neben 60% K_2. Die Konzentration der NaK-Moleküle ist daneben zu vernachlässigen. Wenn also die Anregung der D-Linien lediglich nach dem Mechanismus von Typus I erfolgt, so hätte Ootuka aus den Überhitzungsversuchen einen mittleren Wert der Dissoziationswärme, nach dem obigen Molverhältnis etwa 15 bis 16 kcal, finden müssen. Dass er einen viel geringeren Wert, nämlich nur 12·5 kcal findet, lässt vermuten, dass ein Teil des Lichtes nach einem Mechanismus angeregt wird, der von der Temperatur unabhängig ist. Man wird dabei in erster Reihe an Anregungen durch die oben erwähnten Reaktionen

$$K^* + Hl_2 = KHl^* + Hl$$

denken, durch die der quadratische Charakter der Lichtausbeutekurve gewahrt bleibt, und auch die gegenüber den entsprechenden Na-Flammen auffallend hohen Werte der „reduzierten“ Lichtausbeuten ihre Erklärung finden dürften.

Eine Berechnung der Geschwindigkeiten der Sekundärreaktionen aus den Lichtverteilungen, wie dies bei den entsprechenden Na-Flammen geschehen konnte, ist wegen dem dargelegten komplizierten Mechanismus der Lichtanregung und der nur roh geschätzten Werte der Lichtausbeuten, nicht möglich. Es ist aber anzunehmen, dass die sekundäre Gasreaktion auch hier mit maximaler Geschwindigkeit läuft, während die Wandreaktionen eine etwas geringere Geschwindigkeit

besitzen, als bei den entsprechenden *Na*-Flammen. Darauf schliesst man aus dem Umstand, dass die Niederschlagsverteilung breiter ist. Die Verteilung des in der Hauptsache die sekundäre Reaktionszone charakterisierenden violetten Lichtes wird durch Überhitzung unwesentlich verbreitert. Beide Umstände weisen darauf hin, dass Kalium an der Glaswand weniger adsorbiert wird als Natrium.

5. Experimentelles.

Die Art der Herstellung der Flammen war im wesentlichen dieselbe wie bei den bisherigen Untersuchungen an hochverdünnten Flammen, mit dem Unterschied, dass wir statt den bisher verwendeten gewöhnlichen Jenaer Glasrohren solche aus Supraxglas benutzt haben, wodurch die Lebensdauer unserer Versuchsrohre sehr viel grösser wurde. Eine andere bequeme Abänderung bestand darin, dass das Reaktionsrohr horizontal angeordnet war, wodurch die bei den Verteilungsmessungen nötige Verschiebung der Photozellen längs des Rohres sehr einfach mittels einer Laufschiene zu bewerkstelligen war.

Zur Messung des roten Lichtes bedienten wir uns einer gasgefüllten Caesiumzelle „Eveready", mit einem Jenaer Rotfilter RG 6 davor. Die Messung des violetten Lichtes ebenso wie des Kontinuums konnte mit einer PRESSLERschen gasgefüllten (hydrierten) Kaliummaschenzelle ausgeführt werden. Für das violette Licht diente als Lichtfilter eine Küvette mit Kobaltrhodanidlösung, für das Kontinuum eine solche mit Nickelacetatlösung. Ausserdem erwies es sich als nötig, die Photozellen vor der übermässigen Wärmestrahlung des geheizten Versuchsrohres mit einem wassergekühlten Mantel zu schützen, da sonst die Empfindlichkeit sich in unkontrollierbarer Weise änderte. Die Messung der Photoströme geschah auf direktem Weg ohne Verstärkung, bei der amerikanischen Zelle mit einem LINDEMANNschen, bei der PRESSLER-Zelle mit einem DOLEZALEKschen Elektrometer. Bei den Verteilungsmessungen war vor dem Fenster des Schutzmantels ein System von fünf hintereinander angeordneten Blenden mit $1 \cdot 5 \times 3$ cm Öffnung angebracht, wodurch auf einmal nur aus einem $1 \cdot 5$ cm breiten Streifen der Reaktionszone Licht auf die Zelle gelangen konnte. Die grosse Breite der Blendenöffnungen war durch die Empfindlichkeit der Photozellen vorgeschrieben, bedingt aber, dass die Verteilungskurven in den Messungen breiter erscheinen, als sie tatsächlich sind.

Die Niederschlagsverteilung längs der Reaktionszone wurde, wie auch schon früher, aus der Lichtdurchlässigkeit an den verschiedenen

Rohrstellen, nach dem Versuch bestimmt. Zu dieser Bestimmung haben wir ebenfalls eine Photozelle benutzt.

Die absoluten Messungen der Ausbeute an rotem Licht sind auf folgender Grundlage ausgeführt worden: Zunächst wurde die relative spektrale Empfindlichkeitskurve der Photozelle ausgemessen[1]). Danach wurde die Photozelle, genau in derselben Schaltung wie bei den Flammenversuchen, mit einer in gemessener Entfernung aufgestellten Wolframbandlampe belichtet und der Photostrom bestimmt. Hiernach wurde mit einem optischen Pyrometer die Temperatur des glühenden Bandes der Lampe sowie durch Vergleich mit einer Hefner-Kerze, die Lichtstärke bestimmt. Auf Grund der bekannten spektralen Verteilung der Temperaturstrahlung des Wolframs und der spektralen Empfindlichkeitskurve des menschlichen Auges kann man aus den obigen Daten die absolute Empfindlichkeit der Photozelle an der Stelle der roten Resonanzlinie des Kaliums berechnen[2]).

Da uns keine Einrichtung zur Verfügung stand, die spektrale Empfindlichkeitskurve der zur Messung des violetten und kontinuierlichen Lichtes verwendeten Photozelle auszumessen, mussten wir auf eine Bestimmung der absoluten Werte der Ausbeute an diesen Lichtanteilen verzichten.

Zusammenfassung.

Nach der Methode der hochverdünnten Flammen wurden die Reaktionen $K + Br_2$ und $K + Cl_2$ untersucht. Die Lichtemission dieser Flammen besteht im wesentlichen aus drei Teilen: 1. dem roten Resonanzdublett, 2. dem zweiten violetten Resonanzdublett des Kaliums und 3. aus einem Kontinuum, das sich fast über das ganze sichtbare Spektrum verbreitet, mit einem flachen Intensitätsmaximum im Blaugrünen. Von diesem letzteren Lichtanteil konnte festgestellt werden, dass es seinen Ursprung von den Gefässwänden nimmt, während die Linienemissionen ihren Ursprung im Gasraum haben. Ausserdem weisen die Flammen eine verhältnismässig sehr grosse elektrische Leitfähigkeit auf zum Unterschied von den entsprechenden Natriumflammen. Diese Leitfähigkeit stammt von Elektronen, die an der Wand ausgelöst werden.

---

[1]) Herr I. Bassó im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule hatte die Freundlichkeit, diese Messung für uns durchzuführen. [2]) Näheres siehe in der Dissertation von M. Krocsák, Budapest 1932.

Druck- und Temperaturabhängigkeit aller drei Lichtanteile sowie ihre Verteilung längs der Reaktionszone in Verbindung mit der Niederschlagsverteilung, wurden gesondert mit Hilfe entsprechender Photozellen und Lichtfilter untersucht und aus diesen Messergebnissen auf den Mechanismus der Flammen geschlossen.

Der chemische Reaktionsmechanismus ist den entsprechenden Na-Flammen analog, der Mechanismus der Chemiluminescenz dagegen viel komplizierter: 1. Das rote Resonanzdublett des Kaliums wird im Gasraum zum grössten Teil von der Primärreaktion $K+Hl_2=KHl+Hl$ angeregt, zum geringeren Teil von der sekundären Gasreaktion $K_2+Hl=KHl+K$; das Verhältnis der beiden Lichtanteile lässt sich aus der Temperaturabhängigkeit berechnen. 2. Das violette Resonanzdublett wird nur zum Teil von der Sekundärreaktion $K_2+Hl=KHl+K$ angeregt, zum anderen Teil dürfte es von Doppelanregungen herrühren. 3. Das Emissionskontinuum nimmt seinen Ursprung von der Wand und wird von der sekundären Wandreaktion $K+Hl=KHl$ angeregt. Es ist aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem wohlbekannten Kontinuum im Flammenspektrum des Kaliums identisch und dürfte von Kaliumionen stammen, die sich mit normalen Kaliumatomen im Gasraum zu Molekülionen vereinigen, welch letztere nach Rekombination mit Elektronen unter Lichtemission zu zwei normalen Atomen zerfallen. Hiernach wäre das Kontinuum die Analogie zu dem wohlbekannten ultravioletten Wasserstoffkontinuum. Die K-Ionen, ebenso wie die freien Elektronen, dürften an der Wand dadurch entstehen, dass die in der sekundären Wandreaktion freiwerdende Energie in dem an der Wand adsorbierten Kaliumfilm eine Art chemischen Photoeffekt auslöst.

An dieser Stelle möchten wir allen den Herren Fachgenossen, insbesondere den Herren E. Patai und P. Selényi von der Vatea Radiotechnischen bzw. von der Tungsram Glühlampen A.-G., die einen grossen Teil der zu den Versuchen nötigen Apparate und Messinstrumente mit der grössten Bereitwilligkeit uns zur Verfügung gestellt haben, unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Die Versuche wurden mit Mitteln der Ungarischen Széchenyi-Gesellschaft zur Förderung der Naturwissenschaften durchgeführt. Für ihre Bewilligung sprechen wir auch an dieser Stelle unseren Dank aus.

Modellmässige Berechnung von Eigenschwingungen organischer Kettenmoleküle.

Von

E. Bartholomé und **E. Teller.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 10. 32.)

Es werden an einem stark vereinfachten Modell die Eigenschwingungen der Kohlenwasserstoffe und einiger Kohlenwasserstoffderivate diskutiert. Bei dem angenommenen Modell sind nur die Frequenzen der sogenannten Valenzschwingungen von Null verschieden und liegen zwischen einer oberen und unteren Grenze, die um so weniger voneinander verschieden sind, je weniger der Valenzwinkel von 90° abweicht. Liegt die Frequenz einer an die Kohlenstoffkette angehängten Gruppe ausserhalb dieser Grenzen, so wird es eine Normalschwingung geben, bei der im wesentlichen nur die angehängte Gruppe schwingt, und deren Frequenz von der Länge der Kohlenwasserstoffkette kaum beeinflusst wird, da sich die betreffende Schwingung in die Kette nicht fortpflanzen kann. Dadurch wird erklärt, dass im Raman-Effekt der Kohlenwasserstoffhalogenide die Halogenfrequenz von der Länge der Kette unabhängig ist. Nur die bis jetzt nicht systematisch untersuchten Fluorfrequenzen liegen im Resonanzbereich und müssten von der Kettenlänge abhängen.

§ 1.

Bei der Analyse des Spektrums von Kohlenwasserstoffen und ihrer Derivate war es schon früh aufgefallen, dass durch die Einführung eines Substituenten wie *Cl*, *Br*, *J* oder *SH* das Spektrum der Kette nur insofern verändert wird, als einige wenige neue Linien auftreten, während die ursprünglich vorhandenen ihre Lage und Intensität praktisch beibehalten. Diese neu auftretenden Frequenzen haben für jeden Substituenten einen charakteristischen Wert, der sich nur wenig bei Änderung des organischen Restes ändert. Da solche Linien nur dann auftreten, wenn man den betreffenden Substituenten einführt, spricht man in solchen Fällen häufig von *Cl*- usw. Frequenzen, indem man die Annahme macht, dass bei diesen Schwingungen die *Cl*-Atome wesentlich mitschwingen. Kohlrausch[1]) hat nun gefunden, dass man eine zweite Gruppe von Substituenten hervorheben kann, die im Gegensatz zu den oben genannten keine charakteristische Frequenz aufweisen, das ursprüngliche Spektrum wesentlich ver-

[1]) F. Kohlrausch, Z. physikal. Ch. (B) **18**, 61. 1932.

ändern, dagegen weitgehend untereinander vertauschbar sind. Es handelt sich hier um die Gruppen OH, NH_2 und CH_3.

Diese experimentellen Resultate sind nun zunächst theoretisch schwer zu verstehen. Da nämlich in den Normalschwingungen eines Moleküls sämtliche Atome mitschwingen, ist es nicht einzusehen, warum durch die Einführung eines Substituenten wie Cl die Frequenzen des Restes nicht wesentlich verändert werden und wieso eine von der Kettenlänge unabhängige Frequenz auftritt. Auf der anderen Seite ist das unterschiedliche Verhalten von so ähnlichen Gruppen wie OH und SH bemerkenswert. Das Ziel unserer Arbeit ist nun an einem Modell zu zeigen, wie man diese Erscheinungen erklären kann.

Zunächst muss aber noch auf einige Punkte hingewiesen werden, die man bei der Diskussion der experimentellen Ergebnisse nicht ausser acht lassen darf. Bei der grossen Anzahl von Freiheitsgraden und daher Oszillationsfrequenzen einer längeren Kette ist es oft nicht eindeutig zu entscheiden, ob es sich bei einer Substitution um das Auftreten neuer Linien handelt oder ob sich nur die Lage der ursprünglichen Linien verschoben hat. Aber selbst wenn es gesichert ist, dass gewisse Frequenzen bei Einführung eines Cl-Atoms neu auftreten, darf man daraus noch nicht ohne weiteres die Berechtigung herleiten, diese als Cl-Frequenzen anzusprechen. Denn erstens können durch die Substitution die Symmetrieverhältnisse des Moleküls wesentlich geändert werden. Hierdurch werden Frequenzen aktiv, die vorher z. B. im RAMAN-Spektrum aus Symmetriegründen nicht auftreten durften. Dabei kann unter Umständen das Cl bei einer solchen Schwingung nur wenig mitschwingen, so dass es in diesem Falle keinen Sinn hat, von einer Cl-Frequenz zu reden, obwohl die Linie bei Einfügung des Cl-Atoms neu auftrat. Zweitens aber gibt es Schwingungen, die zwar im RAMAN-Effekt aus Symmetriegründen nicht streng inaktiv sind, praktisch aber deshalb nicht auftreten, weil sich bei ihnen die Polarisierbarkeit nur wenig ändert. Eine solche ist z. B. die $\delta(s)$-Schwingung des Acetylens[1]), die ebenso wie die analoge Schwingung des Äthylens und Äthans im RAMAN-Spektrum bisher nicht gefunden ist. Führt man nun ein leicht polarisierbares Cl in die Kette ein, so kann die Polarisierbarkeitsänderung bei der betreffenden Schwingung merklich werden und zu starken RAMAN-Linien Anlass geben. Wenn also durch die Substitution eines Cl in Kohlenwasserstoffketten zwei starke

[1]) Bezeichnungen siehe bei MECKE, Z. physikal. Ch. (B) **17**, 1. 1932.

Raman-Linien neu auftreten, so braucht man nicht unbedingt beide Linien *Cl*-Schwingungen zuzuordnen, wie Kohlrausch (loc. cit.) es tut. Es ist durchaus möglich, dass es sich bei einer von ihnen um eine Schwingung handelt, die aus den angeführten Gründen aktiv geworden ist; man braucht sich daher den weitgehenden Schlüssen, die Kohlrausch aus dem Auftreten von zwei Linien hinsichtlich der freien Drehbarkeit zieht, nicht anzuschliessen. Experimentell lässt sich die Frage, ob man eine Frequenz als *Cl*-Frequenz ansprechen darf, erst dann eindeutig entscheiden, wenn man verschiedene Isotope in die Kette einführt. Die Isotopenverschiebung wird nämlich um so grösser, je stärker das Atom, um dessen Isotope es sich handelt, bei der betreffenden Normalschwingung sich mitbewegt. Auf diese Weise gibt uns der Isotopeneffekt die Möglichkeit festzustellen, wie stark etwa ein *Cl*-Atom an einer Normalschwingung beteiligt ist. Bis zu dieser Entscheidung sind alle diesbezüglichen Schlüsse mit einem Unsicherheitsfaktor behaftet.

§ 2.

Um die Rechnung und Diskussion überhaupt durchführen zu können, muss man ein sehr stark vereinfachtes Modell annehmen. Es soll versucht werden anzugeben, inwiefern die einzelnen vereinfachenden Annahmen eine Abweichung von dem Verhalten des wirklichen Moleküls bedingen können. Jedenfalls erfüllt unser Modell, wie unten gezeigt werden soll, die beschriebenen experimentellen Regeln, und wir hoffen, dass die Gründe, die bei den Molekülen zu diesen Gesetzmässigkeiten führen, die gleichen sind wie im Modell.

1. Wir nehmen zunächst an, dass die Kräfte, die bei Verrückung der Atome aus ihren Gleichgewichtslagen auftreten, rein harmonisch sind; in Wirklichkeit sind sie etwas anharmonisch. Es wurde nun zunächst von Fermi[1]) darauf hingewiesen, dass, wenn die Frequenzen zweier Normalschwingungen sich nahezu wie kleine ganze Zahlen verhalten, schon kleine Anharmonizitäten auf die Schwingungszustände und auf das Spektrum des Moleküls einen wesentlichen Einfluss haben können. In der Tat wird dieser Resonanzeffekt von Fermi im allgemeinen auftreten, wenn zwei Energieniveaus, die zu Schwingungszuständen gleicher Symmetrie gehören, nahe beieinander liegen. Bei Molekülen mit vielen Schwingungsfreiheitsgraden wird das sehr häufig der Fall sein. Der Resonanzeffekt äussert sich einerseits darin, dass

[1]) E. Fermi, Z. Physik **71**, 250. 1931.

die nahe beieinander liegenden Niveaus durch die Anharmonizität auseinandergerückt werden, und zweitens darin, dass eine an sich schwache Linie (z. B. ein Oberton) durch Resonanz mit einer aktiven Frequenz verstärkt wird. All diese Effekte, die unter anderem auch verursachen können, dass bei einer Substitution statt einer neuen Linie zwei nahe beieinander liegende Linien auftreten, werden im folgenden ausser acht gelassen.

2. Wir führen weiterhin statt der CH_3-, CH_2-, OH- usw. Gruppen[1]) Massenpunkte mit der Masse der Gesamtgruppe ein; wir berücksichtigen also nicht ihre inneren Freiheitsgrade. Diese Vereinfachung hat zur Folge, dass die Frequenzen, die bei den Kohlenwasserstoffen in der Gegend von etwa 3000 cm^{-1} liegen, und inneren Schwingungen von CH, OH usw. zuzuordnen sind, in unserem Modell kein Analogon haben werden. Da wir uns hier mit den Schwingungen der Kette, die viel langsamer sind und von diesen hohen Frequenzen kaum beeinflusst werden, befassen wollen, schadet das nicht viel. Schlimmer ist, dass es innere Schwingungen der Gruppen gibt, die sehr ähnliche Frequenzen haben wie die der Kette. Wir betrachten z. B. das Äthanspektrum[2]). Die bei 990 cm^{-1} im Raman-Effekt gefundene, im Ultraroten nicht auftretende Linie wird man der total symmetrischen Schwingung zuordnen, bei der sich im wesentlichen der Abstand der beiden CH_3-Gruppen ändert[3]) (nach der Meckeschen[4]) Bezeichnungsweise die Valenzschwingung der $C-C$-Bindung); denn da hier die stärkste Polarisierbarkeitsänderung zu erwarten ist, muss diese im Raman-Spektrum am stärksten auftreten. Nun ist im Ultraroten bei 827 cm^{-1} eine starke Bande gemessen worden, die also einem inneren Freiheitsgrad der CH_3-Gruppe entsprechen muss. Da die Oszillationen, bei denen sich die CH-Abstände wesentlich ändern (Valenzschwingungen der CH_3-Gruppe) in der Gegend von 3000 cm^{-1} liegen, kann es sich hier nur um eine Schwingung handeln, bei der sich die Winkel in der CH_3-Gruppe ändern (Deformationsschwingung). Dieses Beispiel

[1]) Im allgemeinen statt der Gruppen, die ausser einem schwereren Atom nur H-Atome enthalten. [2]) Vgl. auch A. Eucken und A. Parts, Nachr. Götting. Ges. **1932**, 274. [3]) Von Daure wurde die Schwingung 1460 cm^{-1}, die bei den meisten Kohlenwasserstoffen auftritt, als $C-C$-Frequenz angesprochen. Diese Auffassung kann schon deshalb nicht richtig sein, weil der $C-C$-Bindung in Ketten verschiedener Länge verschiedene Frequenzen entsprechen müssen. Die Linie 1460 cm^{-1} ist, wie das auch an vielen Stellen schon geschehen ist, einer Deformationsschwingung der CH_3- oder CH_2-Gruppe zuzuordnen. [4]) Mecke, Leipziger Vorträge **1931**, 23. Z. physikal. Ch. (B) **16**, 409. 1932.

zeigt, dass eine Deformationsfrequenz der CH_3-Gruppe in der gleichen Grössenordnung liegen kann, wie eine Valenzschwingung der Kohlenstoffkette. Dann ist aber nicht mehr einzusehen, warum sich diese beiden Arten von Schwingungen nicht beeinflussen sollten. Es ist vielmehr anzunehmen, dass in derselben Normalschwingung sich sowohl die Abstände der Gruppen wie auch die Valenzwinkel innerhalb der Gruppen ändern[1]). In diesem Falle ist daher die getrennte Behandlung von Valenz- und Deformationsschwingungen, wie sie in der letzten Zeit von MECKE vielfach durchgeführt worden ist, nicht zulässig[2]). Wenn wir die Gruppen CH_2, OH usw. durch Massenpunkte ersetzen, treten mithin die frequenten Schwingungen ($\approx 3000\,\text{cm}^{-1}$) nicht auf, und auch das Spektrum in der Gegend von $1000\,\text{cm}^{-1}$ wird weniger linienreich und gehorcht einfacheren Gesetzen, als das Spektrum des wirklichen Moleküls.

3. Wir nehmen schliesslich an, dass die potentielle Energie nur von dem Abstand solcher Atome abhängt, die durch Valenzstriche miteinander verbunden sind. Die Winkelung der Kette soll nicht beliebig sein, sondern etwa den durch chemische Erfahrung wahrscheinlich gemachten Tetraederwinkel aufweisen. Würden wir einen anderen Winkel annehmen, so würden wir andere Frequenzen erhalten. Unser Ansatz für die potentielle Energie heisst, dass wir bei Berechnung der Eigenschwingungen die Winkelungskräfte gegen die Valenzkräfte vernachlässigen; die Annahme über die Form des Moleküls hingegen, dass die Winkelungskräfte doch gross genug sind, um den Valenzwinkel im Mittel zu erhalten. Über die räumliche Lage der Kette nehmen wir nichts an: Das Modell besitzt die Eigenschaft der freien Drehbarkeit. Man könnte auf den Gedanken kommen, dass die Frequenzen auch von der räumlichen Lage abhängen. Das ist aber nicht der Fall. Da nämlich die Kräfte nur von der relativen Lage benachbarter Atome abhängig sind, nicht aber von der relativen Lage weiter entfernter Atome, und bei einer räumlichen Drehung sich nur die rela-

[1]) Dies wird zu um so komplizierteren Verhältnissen Anlass geben, je niedriger die Symmetrie des Moleküls ist, und je weniger man die Schwingungen in Klassen einteilen kann, die sich aus Symmetriegründen nicht beeinflussen, wie dies beim Äthan noch weitgehend möglich ist. [2]) Aus diesem Grunde ist es auch möglich, dass bei der $990\,\text{cm}^{-1}$-Schwingung sich auch die Valenzwinkel in der CH_3-Gruppe etwas ändern. Da aber darüber bis jetzt nichts Bestimmtes gesagt werden kann, haben wir bei den im § 5 durchgeführten Rechnungen die einfachste Annahme gemacht, dass es sich um eine reine Valenzschwingung handelt.

tiven Lagen von Übernachbarn und noch weiter entfernten Atomen ändern, so können durch eine solche Drehung die Frequenzen nicht geändert werden. Dies mag an dem Beispiel der offenen unverzweigten Kette veranschaulicht werden. Wir führen in jedem Massenpunkte orthogonale Koordinaten ein. Die Koordinaten X und Y mögen in der Ebene liegen, die durch das Bezugsatom und die zwei benachbarten Atome festgelegt ist. Die Z-Koordinaten seien jeweils dazu senkrecht. Damit sind solche Koordinaten eingeführt, von denen die potentielle Energie in gleicher Weise abhängt wie auch das Molekül im Raum liegt. Man sieht gleichzeitig, dass die Abhängigkeit der potentiellen Energie mit Änderung des Valenzwinkels sich ändert. Mithin werden die Frequenzen von dem Valenzwinkel, nicht aber von der räumlichen Lage abhängig. Im wirklichen Molekül treten im Gegensatz zu unserer Annahme sehr wohl Winkelkräfte auf, die einerseits zu langsamen Kettenschwingungen Anlass geben und andererseits zur Folge haben, dass die Frequenzen der Valenzschwingungen ihre Lage merklich ändern können. Ausserdem bewirken die Winkelkräfte, dass die Frequenzen nicht mehr unabhängig von der räumlichen Konfiguration des Moleküls sind. Der Winkel hängt nämlich auch ab von der relativen Lage der Übernachbarn. So kommt für jede räumliche Lage eine etwas verschiedene Frequenz heraus. Da die Winkelkräfte etwa 20% der Valenzkräfte betragen dürften[1]) und die Frequenzen den Wurzeln der Kräfte proportional sind, werden sie in den verschiedenen Lagen ungefähr um 10% verschieden sein können, und man hat eine Linienverbreiterung von höchstens 10%. Collins[2]) hat z. B. im Raman-Spektrum von Octanderivaten Linienbreiten gefunden, die durchaus in dieser Grössenordnung liegen und möglicherweise durch die Winkelungskräfte erklärt werden dürften.

§ 3.

Wir berechnen nun die Eigenfrequenzen unseres Modells. In diesem Paragraphen soll die unverzweigte gestreckte Kette (Valenzwinkel = 180°) behandelt werden. Im nächsten Paragraphen wird dann die Kette mit beliebigem Valenzwinkel besprochen.

Nach Annahme 3 sind nur die Frequenzen von Null verschieden, bei denen die Atome in Richtung der Kette schwingen. Wir nume-

---

[1]) Aus der von Bhagavantam (Indian J. Physics **6**, 595. 1932) zu 377 cm^{-1} gemessenen Propanfrequenz berechnet sich die Winkelkraft der Kohlenstoffkette zu 17% der Valenzkraft. [2]) Collins, Physic. Rev. **40**, 829. 1932.

rieren mit r die Massenpunkte ($1 \leq r \leq R$). X_r bezeichnet die Verrückung aus der Gleichgewichtslage in der Kettenrichtung, m_r die Masse und $k_{r,\,r-1}$ die rücktreibende Kraft, die bei der Verrückung des Punktes r um 1 zwischen r und $r-1$ auftritt. ω ist die Frequenz (in sec^{-1}) der betreffenden Normalschwingung. Die Bewegungsgleichung wird für Massenpunkte mit zwei Nachbarn

$$\omega^2 X_r = \frac{k_{r,\,r-1}}{m_r}(X_r - X_{r-1}) - \frac{k_{r+1,\,r}}{m_r}(X_{r+1} - X_r) \qquad (1a)$$

und für endständige Massenpunkte

$$\left.\begin{aligned} \omega^2 X_1 &= -\frac{k_{2,\,1}}{m_1}(X_2 - X_1) \\ \omega^2 X_R &= \frac{k_{R,\,R-1}}{m_R}(X_R - X_{R-1}). \end{aligned}\right\} \qquad (1b)$$

Für Ketten aus gleichgebundenen gleichschweren Massenpunkten (die etwa für CH_2-Gruppen stehen) vereinfachen sich die Gleichungen[1] zu

$$\omega^2 X_r = \frac{k_C}{m_C}[(X_r - X_{r-1}) - (X_{r+1} - X_r)], \qquad (2a)$$

$$\left.\begin{aligned} \omega^2 X_1 &= -\frac{k_C}{m_C}(X_2 - X_1), \\ \omega^2 X_R &= \frac{k_C}{m_C}(X_R - X_{R-1}). \end{aligned}\right\} \qquad (2b)$$

Zur Vereinfachung der späteren Rechnung führen wir neue Koordinaten ein. Wir denken uns r und $r-1$ durch einen Stab verbunden. Dann ist $X_r - X_{r-1} = l_s$ die Veränderung der Stablänge zwischen r und $r-1$. Die dieser Veränderung proportionale Kraft $k_{r,\,r-1}$ nennen wir k_s. Die zwischen den Stäben s und $s-1$ sitzende Masse sei $m_{s,\,s-1}$. s soll von $-n$ bis $+n$ laufen, wobei $2(n+1)$ die Anzahl der Massenpunkte ist und s nur ganzzahlige oder halbzahlige Werte annimmt, je nachdem, ob die Anzahl der Massenpunkte gerade oder ungerade ist. Es steht dann statt (1a) und (1b)[2]

$$\omega^2 l_s = k_s\left(\frac{1}{m_{s,\,s-1}} + \frac{1}{m_{s,\,s+1}}\right) l_s - k_{s-1}\frac{1}{m_{s,\,s-1}} l_{s-1} - k_{s+1}\frac{1}{m_{s,\,s+1}} l_{s+1}, \qquad (3a)$$

$$\left.\begin{aligned} \omega^2 l_n &= k_n\left(\frac{1}{m_{n,\,n-1}} + \frac{1}{m_{n,\,n+1}}\right) l_n - k_{n-1}\frac{1}{m_{n,\,n-1}} l_{n-1}, \\ \omega^2 l_{-n} &= k_{-n}\left(\frac{1}{m_{-n,\,-n+1}} + \frac{1}{m_{-n,\,-n-1}}\right) l_{-n} - k_{-n+1}\frac{1}{m_{-n,\,-n+1}} l_{-n+1} \end{aligned}\right\} \qquad (3b)$$

[1]) Der Index C in k_C und m_C weisst darauf hin, dass es sich um C-Atome (genauer CH_2- oder CH_3-Gruppen) handeln wird. [2]) Obschon es keinen Stab $n+1$ gibt, bezeichnen wir die Masse des endständigen Atoms doch mit $m_{n,\,n+1}$.

bzw. statt (2a) und (2b)

$$\omega^2 l_s = \frac{2\,k_C}{m_C}\, l_s - \frac{k_C}{m_C}\, l_{s-1} - \frac{k_C}{m_C}\, l_{s+1}, \tag{4a}$$

$$\left.\begin{aligned} \omega^2 l_n &= \frac{2\,k_C}{m_C}\, l_n - \frac{k_C}{m_C}\, l_{n-1}, \\ \omega^2 l_{-n} &= \frac{2\,k_C}{m_C}\, l_{-n} - \frac{k_C}{m_C}\, l_{-n+1}. \end{aligned}\right| \tag{4b}$$

Die Gleichungen (4a) werden durch den Ansatz

$$l_s = \sin\frac{2\,\pi\, s}{\lambda} \tag{5, I}$$

oder

$$l_s = \cos\frac{2\,\pi\, s}{\lambda} \qquad \infty \geqq \lambda \geqq 2 \tag{5, II}$$

befriedigt. (4a) und (5, I) ergibt dann

$$\omega^2 \sin\frac{2\,\pi\, s}{\lambda} = \frac{k_C}{m_C}\left(2\cdot\sin\frac{2\,\pi\, s}{\lambda} - \sin\frac{2\,\pi\,(s-1)}{\lambda} - \sin\frac{2\,\pi\,(s+1)}{\lambda}\right)$$

$$\omega^2 = \frac{2\,k_C}{m_C}\left(1-\cos\frac{2\,\pi}{\lambda}\right); \tag{6}$$

der cos-Ansatz führt, wie man leicht sieht, zu demselben Resultat. Der Ansatz (5, I) und (5, II) ordnet auch zu den (nicht existierenden) Stäben $|s| > n$ formal Längenänderungen zu. Man kann nun (4b) erfüllen, indem man bemerkt, dass für $l_{n+1} = l_{-n-1} = 0$ (4b) mit (4a) äquivalent ist und durch (5, I) bzw. (5, II) und (6) befriedigt wird. (4b) liefert also die Bedingung:

Für den sin-Ansatz

$$\sin\frac{2\,\pi\,(n+1)}{\lambda} = 0 \qquad \frac{2\,\pi}{\lambda} = \frac{2\,j\,\pi}{2\,(n+1)}, \tag{7, I}$$

wobei j eine ganze Zahl ist, die für ganzzahliges n der Bedingung $0 < j \leqq n$, für halbzahliges n aber der Bedingung $0 < j \leqq \frac{2\,n+1}{2}$ genügt.

Für den cos-Ansatz

$$\cos\frac{2\,\pi\,(n+1)}{\lambda} = 0 \qquad \frac{2\,\pi}{\lambda} = \frac{(2\,j+1)\,\pi}{2\,(n+1)} \tag{7, II}$$

wobei diesmal für ganzzahliges n $0 \leqq j \leqq n$, für halbzahliges n $0 \leqq j < \frac{2\,n+1}{2}$ gilt. Wir erhalten also, wenn n eine ganze Zahl ist, aus dem sin-Ansatz n, aus dem cos-Ansatz $n+1$-Lösungen. Bei halbzahligem n erhalten wir $\frac{2\,n+1}{2}$ sin- und $\frac{2\,n+1}{2}$ cos-Lösungen. In jedem Falle bekommen wir folglich $2\,n+1$-Lösungen, das ist ebensoviel wie wir Stäbe, d. h. Freiheitsgrade, haben. Da nun ebensoviel Normalschwingungen auftreten, sehen wir, dass der Ansatz (5, I) und (5, II)

sämtliche Lösungen liefert. Das Modell der linearen Kette hat daher nach (6) Eigenfrequenzen, die zwischen 0 und $2\sqrt{\frac{k_C}{m_C}}$ liegen und dieses Intervall um so dichter erfüllen, je länger die Kette ist.

Wir hängen nun an die Enden der aus gleichen Atomen bestehenden Kette zwei fremde, untereinander gleiche Atome mit der Masse m_E. Die rücktreibende Kraft, die bei der Einheitsverrückung des Endatoms auftritt, sei k_E. Wir zeigen nun, dass, solange $\frac{k_E}{m_E}$ nicht zu gross wird, das Problem wieder durch einen zu (5) analogen Ansatz vollständig gelöst wird. Bei grossem $\frac{k_E}{m_E}$ aber wird die Frequenz der Endgruppe so gross, dass sie sich nicht mehr in die Kette, die nur Frequenzen zwischen 0 und $2\sqrt{\frac{k_C}{m_C}}$ aufnimmt, fortpflanzen kann. Die Bedingung, dass dieses Verhalten eintritt, ist:

$$\sqrt{\frac{2\,k_E}{m_C}+\frac{k_E}{m_E}} > 2\sqrt{\frac{k_C}{m_C}}.$$

Die höchstmögliche Frequenz der Kohlenwasserstoffkette, d. h. im Falle der gestreckten Kette $2\sqrt{\frac{k_C}{m_C}}$, bezeichnen wir im folgenden mit $\omega_{\max}$.

Um die obigen Behauptungen zu beweisen, betrachten wir die Bewegungsgleichungen. (4a) bleibt für die mittleren Atome erhalten,

$$\omega^2 l_s = \frac{2\,k_C}{m_C}\,l_s - \frac{k_C}{m_C}\,l_{s-1} - \frac{k_C}{m_C}\,l_{s+1}, \tag{8a}$$

statt (4b) bekommen wir aber jetzt die Gleichungen

$$\omega^2 l_n = \frac{2\,k_C}{m_C}\,l_n - \frac{k_C}{m_C}\,l_{n-1} - \frac{k_E}{m_C}\,l^*_{n+1}, \tag{8b}$$

$$\omega^2 l^*_{n+1} = k_E\left(\frac{1}{m_C}+\frac{1}{m_E}\right) l^*_{n+1} - \frac{k_C}{m_C}\,l_n \tag{8c}$$

und zwei ähnliche für l_{-n} und l_{-n-1}. Der Stern an l^*_{n+1} deutet an, dass die Verrückung l^*_{n+1} anders geartet ist, als wenn an der Stelle $n+1$ eine CH_2-Gruppe sässe. Wir versuchen wieder den Ansatz

$$l_s = \sin\frac{2\,\pi\,s}{\lambda}, \tag{5, I}$$

$$l_s = \cos\frac{2\,\pi\,s}{\lambda}. \tag{5, II}$$

(8a) ergibt wieder

$$\omega^2 = \frac{2\,k_C}{m_C}\left(1-\cos\frac{2\,\pi}{\lambda}\right). \tag{6}$$

Setzt man

$$k_E\,l^*_{n+1} = k_C\,l_{n+1}, \tag{9}$$

so ist auch (8b) befriedigt. In (9) ist l_{n+1} die Längenänderung des letzten Stabes, die eintreten würde, wenn an Stelle des fremden Endatoms eine CH_2-Gruppe stehen würde. Wir erhalten aus (8c)

$$\omega^2 \frac{k_C}{k_E} l_{n+1} = k_C\left(\frac{1}{m_C}+\frac{1}{m_E}\right) l_{n+1} - \frac{k_C}{m_C} l_n,$$

$$\frac{l_{n+1}}{l_n} = \frac{-\dfrac{k_E}{m_C}}{\omega^2 - k_E\left(\dfrac{1}{m_C}+\dfrac{1}{m_E}\right)}, \tag{10}$$

die mit (6) zusammen als Bedingungsgleichung für λ aufgefasst werden kann. Zur Diskussion dieser Gleichung müssen wir nun vier Fälle unterscheiden.

I. n ist ganzzahlig. $l_s = \sin\frac{2\pi s}{\lambda}$.

Die linke Seite von (10) hat für $\lambda = \infty$ [d. h. nach (6) $\omega = 0$] den Wert $\frac{n+1}{n}$; für $\lambda = 2$ $\left(\omega = 2\sqrt{\frac{k_C}{m_C}}\right)$ aber $-\frac{n+1}{n}$. Zwischen $\lambda = \infty$ und $\lambda = 2$ wird die Funktion $n-1$ mal unendlich, wie man leicht sieht, wenn man sie in folgender Form schreibt

$$\frac{\sin(n+1)\frac{2\pi}{\lambda}}{\sin n\frac{2\pi}{\lambda}} = \cos\frac{2\pi}{\lambda} + \sin\frac{2\pi}{\lambda}\cdot\operatorname{cotg}\frac{2\pi n}{\lambda}.$$

Die rechte Seite nimmt für $\lambda = \infty$ den Wert $\frac{1}{1+\frac{m_C}{m_E}}$ an, ist also kleiner als $\frac{n+1}{n}$. An der Stelle $\omega^2 = k_E\left(\frac{1}{m_C}+\frac{1}{m_E}\right)$ wird sie ∞. Liegt diese Stelle zwischen $\lambda = \infty$ und $\lambda = 2$ und ist ausserdem für $\lambda = 2$ die Bedingung

$$\frac{-\dfrac{k_E}{m_C}}{\dfrac{4k_C}{m_C} - k_E\left(\dfrac{1}{m_C}+\dfrac{1}{m_E}\right)} > -\frac{n+1}{n},$$

d. h.
$$\frac{k_E}{m_C} + \frac{n+1}{n} k_E\left(\frac{1}{m_C}+\frac{1}{m_E}\right) < \frac{n+1}{n}\omega^2_{\max} \tag{11, I}$$

erfüllt, so müssen rechte und linke Seite von (10) im Intervall $\infty > \lambda > 2$ $n+1$ mal übereinstimmen, und wir erhalten $n+1$-Lösungen, wie es sein muss. Aus (11, I) folgt übrigens auch

$$\omega^2_{\max} > k_E\left(\frac{1}{m_C}+\frac{1}{m_E}\right).$$

Wenn daher (11, I) erfüllt ist, liegt die Unendlichkeitsstelle der rechten Seite von (10) stets zwischen $\lambda = \infty$ und $\lambda = 2$; das hat zur

Folge, dass (11, I) schon allein dazu genügt, dass $n+1$-Lösungen vorhanden sein sollen.

Wenn (11, I) nicht erfüllt ist, so bekommen wir eine Lösung weniger. Um diese fehlende Lösung zu finden, machen wir den neuen Ansatz

$$l_s = (-1)^s \operatorname{Sin} \frac{2\pi s}{\lambda'}, \quad 0 \leq \lambda' \leq \infty, \tag{12, I}$$

(8a) ergibt dann

$$\omega^2 = \frac{2k_C}{m_C}\left(1 + \operatorname{Cos}\frac{2\pi}{\lambda'}\right). \tag{13}$$

Durch (9) und (10) kann (8b) und (8c) wieder befriedigt werden. Während die ω-Werte nach (6) von 0 bis $2\sqrt{\frac{k_C}{m_C}}$ zunehmen, wenn λ von ∞ bis 2 läuft, nimmt ω nach (13) von $2\sqrt{\frac{k_C}{m_C}}$ bis ∞ weiter zu, wenn λ' von ∞ bis 0 abnimmt. Ausserdem geht auch (10) bei Ansatz (5, I) und $\lambda = 2$ in (10) bei Ansatz (12, I) $\lambda' = \infty$ stetig über. Wenn $\omega \to \infty$, geht auch die linke Seite von (10) gegen ∞ und (12, I) liefert die fehlende Lösung, falls

$$\frac{k_E}{m_C} + \frac{n+1}{n} k_E\left(\frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_E}\right) > \frac{n+1}{n}\,\omega^2_{\max}$$

ist. Diese letzte Lösung nimmt nun gegenüber den anderen eine Sonderstellung ein. Die Amplituden der Schwingung fallen nämlich in der Kette exponentiell ab, und zwar um so stärker, je weiter die Schwingungsfrequenz der Endgruppe von denen der Kette entfernt liegt. Da die gerade Kette alle Schwingungen zwischen $\omega = 0$ und $\omega = 2\sqrt{\frac{k_C}{m_C}}$ aufnehmen kann, können nur schneller schwingende Gruppen (wie etwa die *CH*-Gruppe) diesen Effekt aufweisen.

II. n ist ganzzahlig. $l_s = \cos\frac{2\pi s}{\lambda}$.

Durch analoge Betrachtungen findet man, dass der Ansatz $n+2$-Lösungen ergibt, falls

$$\frac{k_E}{m_C} + k_E\left(\frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_E}\right) < \omega^2_{\max}. \tag{11, II}$$

Im anderen Falle wird die fehlende Lösung durch den Ansatz

$$l_s = (-1)^s \operatorname{Cos}\frac{2\pi s}{\lambda'} \tag{12, II}$$

geliefert.

III. n ist halbzahlig. $l_s = \sin\frac{2\pi s}{\lambda}$.

Wir erhalten $\frac{2n+3}{2}$-Lösungen, wenn

$$\frac{k_E}{m_C} + k_E\left(\frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_E}\right) < \omega^2_{\max}, \tag{11, III}$$

die eventuell fehlende Lösung liefert der Ansatz

$$l_s = (-1)^{s+\frac{1}{2}} \operatorname{Cos} \frac{2\pi s}{\lambda'}. \qquad (12, \mathrm{III})$$

IV. n ist halbzahlig. $l_s = \cos \frac{2\pi s}{\lambda}$.

Wir erhalten $\frac{2n+3}{2}$-Lösungen, wenn

$$\frac{k_E}{m_C} + \frac{n+1}{n} k_E \left(\frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_E}\right) < \frac{n+1}{n} \omega_{\max}^2 \qquad (11, \mathrm{III})$$

die eventuell fehlende Lösung liefert der Ansatz

$$l_s = (-1)^{s+\frac{1}{2}} \operatorname{Sin} \frac{2\pi s}{\lambda'}. \qquad (12, \mathrm{III})$$

Damit erhalten wir in jedem Falle die richtige Anzahl von Lösungen, nämlich $2n+3$.

Die Verhältnisse im Falle I werden an Fig. 1 für $n=3$ veranschaulicht. Die Abszisse ist $\frac{\omega\sqrt{\frac{m_C}{k_C}}}{1+\omega\sqrt{\frac{m_C}{k_C}}} = \xi(\omega)$[1]. Die linke Seite der Fig. 1 stellt das Gebiet dar, in dem der Ansatz (5, I) gültig ist, während rechts (12, I) gilt. Als Ordinate η ist die linke Seite von (10) aufgetragen (ausgezogene Kurve). Ihre Schnittpunkte mit der ξ-Achse ($l_{n+1}=0$) ergeben Frequenzen einer Kette, die aus gleich gebundenen, gleichschweren Massenpunkten besteht, d. h. im vorliegenden Falle des Octans, wenigstens wenn man von dem Massenunterschied der CH_3- und CH_2-Gruppen absieht, die $C-C$-Bindungen alle gleichsetzt und die Kette gestreckt annimmt. (Die letzte Voraussetzung wird, wie schon gesagt, im nächsten Paragraphen fallen gelassen.) Die gestrichelte bzw. punktierte Kurve stellt die rechte Seite von (10) in zwei Fällen dar, bei der gestrichelten Kurve ist (11, I) erfüllt, bei der punktierten nicht. Die Abszissenwerte ihrer Schnittpunkte mit der ausgezogenen Kurve ergeben in beiden Fällen die Frequenzen. Es fällt bei der punktierten Kurve ein Schnittpunkt in den Bereich, wo der Ansatz (12, I) gilt, während bei der gestrichelten sämtliche Lösungen in den Bereich von (5, I) fallen. Liegt die Unendlichkeitsstelle der rechten Seite von (10) schon einigermassen entfernt vom Bereich (5, I), dann wird der Schnittpunkt im Bereich von (12, I) in der Nähe

[1]) Statt der dimensionslosen Zahl $\omega\sqrt{\frac{m_C}{k_C}}$ wurde dieser Ausdruck gewählt, um den ganzen Bereich $0 \leqq \omega \leqq \infty$ darstellen zu können.

dieser Resonanzstelle liegen, und diese Schwingungsfrequenz hängt von der Kettenlänge kaum ab.

Den Fall einer einfach substituierten Kette erhalten wir leicht, wenn wir sie durch Halbierung einer bisubstituierten Kette mit gerader Anzahl von Massenpunkten entstanden denken. Die Eigenschwingungen sind in den beiden Fällen dieselben, wenn bei der letzteren

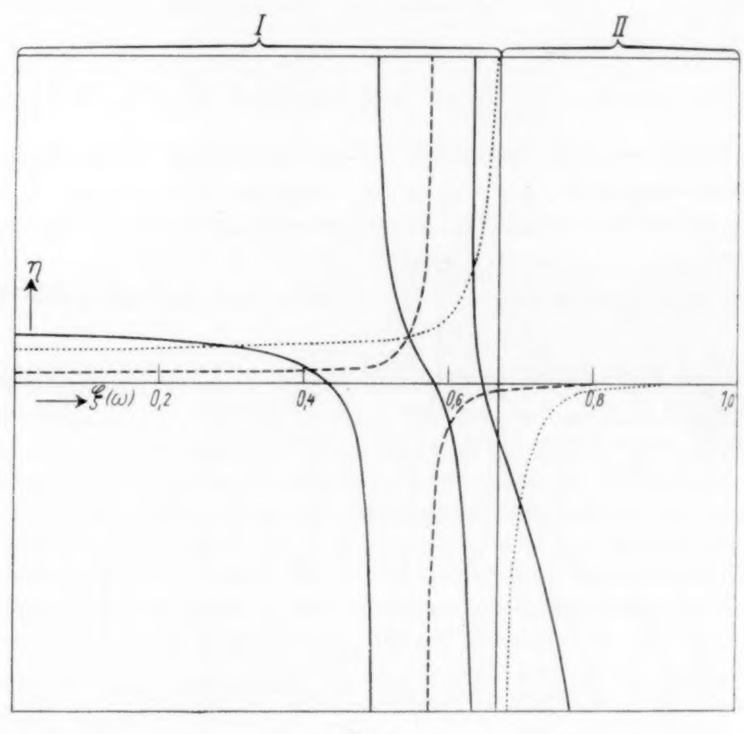


Fig. 1.

Kette vom Stab 0 keine Kraft auf den ersten Massenpunkt ausgeübt wird. Wir erhalten also noch als zusätzliche Randbedingung die Gleichung $l_0 = 0$. Diese Gleichung wird aber von jedem Sin- und sin-Ansatz erfüllt. Der Sin- bzw. sin-Ansatz liefert uns immer $n+1$-Lösungen, was gerade die richtige Anzahl ist. Fig. 1 kann daher auch zu Bestimmungen von Frequenzen der einfach substituierten Butylderivate benutzt werden, und zwar erhält man aus ihr die Frequenzen sämtlicher Eigenschwingungen.

§ 4.

Im vorhergehenden Paragraphen haben wir gesehen, dass bei einer gestreckten Kette die Schwingungen angehängter Endgruppen sich in die Kette nicht fortpflanzen können, wenn ihre Frequenz zu hoch ist. Dies gibt uns aber keine Erklärung für die in § 1 erwähnten Regeln, da die Frequenzen der Halogenschwingungen keineswegs in diesen Bereich hoher Frequenzen fallen. In diesem Paragraphen soll nun gezeigt werden, dass, wenn man die Valenzwinkel $\neq 180°$ annimmt, die Kette nicht nur zu hohe, sondern auch zu niedrige Frequenzen nicht oder nur in geringem Umfange aufnehmen kann, womit dann die Regel von § 1 ihre Erklärung findet.

Schon Kohlrausch hat (loc. cit.) erwähnt, dass die Winkelung der Kette das Auftreten von charakteristischen Gruppenschwingungen herbeiführen kann. Man sieht für den Fall des rechten Winkels auch sofort, dass die im vorigen Paragraphen eingeführten Stäbe keine Kräfte aufeinander übertragen und folglich die Schwingung der Endgruppe sich überhaupt nicht in die Kette fortpflanzen kann. Bezeichnen wir den Aussenwinkel zwischen zwei Stäben mit β, so können die Stäbe nur $\cos\beta$-mal so grosse Kräfte aufeinander übertragen wie bei dem gestreckten Modell. Unsere Gleichungen lauten folglich: Für die Kette aus gleichen Atomen[1])

$$\omega^2 l_s = \frac{2k_C}{m_C} l_s - \frac{k_C}{m_C}\cos\beta\,(l_{s-1} + l_{s+1}), \tag{14a}$$

$$\omega^2 l_n = \frac{2k_C}{m_C} l_n - \frac{k_C}{m_C}\cos\beta\, l_{n-1}. \tag{14b}$$

und eine analoge Gleichung für l_{-n}. Wir machen wieder den Ansatz

$$l_s = \sin\frac{2\pi s}{\lambda}, \tag{5, I}$$

$$l_s = \cos\frac{2\pi s}{\lambda}. \tag{5, II}$$

[1]) Man kann diese Gleichungen auf folgendem Wege auf Fälle mit beliebigen Massenpunkten und beliebigen Verzweigungen verallgemeinern. Man schreibt die der Gleichung (1) entsprechenden Gleichungen für zwei durch einen Valenzstrich verbundene Massenpunkte auf. Durch Subtraktion der beiden Gleichungen bekommt man

$$\omega^2 l_i = \left(\frac{1}{m_{i,j}} + \frac{1}{m_{i,j'}}\right) k_i l_i - \frac{1}{m_{i,j}} \sum_j k_j \cos\beta_{i,j}\, l_{i,j} - \frac{1}{m_{i,j'}} \sum_{j'} k_{j'} \cos\beta_{i,j'}\, l_{i,j'},$$

dabei bezeichnen j und j' die Stäbe, die sich den beiden Enden des Stabes i anschliessen. $\beta_{i,j}$ ist der Aussenwinkel der beiden Stäbe i und j.

Gleichung (14a) ergibt dann

$$\omega^2 = \frac{2\,k_C}{m_C}\left(1 - \cos\beta\cos\frac{2\,\pi}{\lambda}\right), \tag{15}$$

(14b) kann wieder durch $l_{n+1} = l_{-n-1} = 0$, d. h. durch (7, I) bzw. (7, II) befriedigt werden. Man erhält ebenso wie bei der gestreckten Kette die richtige Anzahl von Lösungen. Der einzige Unterschied ist, dass diesmal ω nicht zwischen 0 und $2\sqrt{\frac{k_C}{m_C}}$, sondern nach (15) zwischen $\sqrt{\frac{2\,k_C}{m_C}\left(1 - \cos\beta\right)}$ und $\sqrt{\frac{2\,k_C}{m_C}\left(1 + \cos\beta\right)}$ liegen muss. Diese beiden Frequenzen bezeichnen wir mit $\omega_{\min}$ und $\omega_{\max}$.

Für die substituierte Kette lauten die Gleichungen

$$\omega^2 l_s = \frac{2\,k_C}{m_C}\,l_s - \frac{k_C}{m_C}\cos\beta\,(l_{s-1} + l_{s+1}), \tag{16a}$$

$$\omega^2 l_n = \frac{2\,k_C}{m_C}\,l_n - \cos\beta\left(\frac{k_C}{m_C}\,l_{n-1} + \frac{k_E}{m_C}\,l^*_{n+1}\right), \tag{16b}$$

$$\omega^2 l^*_{n+1} = k_E\left(\frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_E}\right) l^*_{n+1} - \frac{k_C}{m_C}\cos\beta\,l_n, \tag{16c}$$

und zwei analoge Gleichungen für l_{-n} und l_{-n-1}. Die Ansätze (5, I) und (5, II) liefern mit (16a) wieder (15). Gleichung (16b) wird durch (9) erfüllt und (16c) ergibt

$$\frac{l_{n+1}}{l_n} = \frac{-\cos\beta\,\frac{k_E}{m_C}}{\omega^2 - k_E\left(\frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_E}\right)}. \tag{17}$$

Wir wollen wieder nur den Fall I genauer diskutieren.

I. n ganzzahlig. $l_s = \sin\frac{2\,\pi}{\lambda}$.

Die linke Seite von (17) stimmt mit der linken Seite von (10) überein. Die rechte Seite wird wieder für $\omega^2 = k_E\left(\frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_E}\right)$ unendlich. Damit wir aus dem sin-Ansatz $n+1$-Lösungen bekommen, muss diese Unendlichkeitsstelle zwischen $\omega_{\min}$ und $\omega_{\max}$ liegen, und es müssen ausserdem die Ungleichungen

$$-\frac{n+1}{n} < \frac{-\cos\beta\,\frac{k_E}{m_C}}{\omega^2_{\max} - k_E\left(\frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_E}\right)}$$

$$\frac{n+1}{n} > \frac{+\cos\beta\,\frac{k_E}{m_C}}{k_E\left(\frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_E}\right) - \omega^2_{\min}}$$

erfüllt sein. Beides ist der Fall, wenn die Ungleichungen

$$\frac{n+1}{n} k_E \left(\frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_E}\right) + \cos\beta \frac{k_E}{m_C} < \frac{n+1}{n} \omega^2_{\max} \qquad (18, \mathrm{I})$$

$$\frac{n+1}{n} k_E \left(\frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_E}\right) - \cos\beta \frac{k_E}{m_C} > \frac{n+1}{n} \omega^2_{\min} \qquad (19, \mathrm{I})$$

erfüllt sind.

Ist (18, I) nicht erfüllt, so bekommen wir eine Lösung weniger. Um die fehlende Lösung zu finden, setzen wir wieder (12, I) an und erhalten aus (16a)

$$\omega^2 = \frac{2 k_C}{m_C} \left(1 + \cos\beta \,\mathrm{Cos} \frac{2\pi}{\lambda'}\right). \qquad (20)$$

Ebenso wie bei der gestreckten Kette schliesst sich (12, I) für $\lambda' = \infty$ an (5, I) für $\lambda = 2$ an und liefert die fehlende Lösung.

Ist (19, I) nicht erfüllt, so hat man wieder eine Lösung weniger. Um sie zu finden, macht man den Ansatz

$$l_s = \mathrm{Sin} \frac{2\pi s}{\lambda''}, \qquad 0 \leq \lambda'' \leq \infty. \qquad (21, \mathrm{I})$$

Man bekommt aus (16a)

$$\omega^2 = \frac{2 k_C}{m_C} \left(1 - \cos\beta \,\mathrm{Cos} \frac{2\pi}{\lambda''}\right). \qquad (22)$$

Der Ansatz (21, I) liefert uns also Schwingungen, deren Frequenzen kleiner sind als $\omega_{\min}$. Man überzeugt sich leicht, dass (21, I) für $\lambda'' = \infty$ sich stetig an (5, I) $\lambda = \infty$ anschliesst und bei Nichterfülltsein von (19, I) die fehlende Lösung ergibt.

Bei der geknickten Kette treten also sowohl bei schnell wie bei langsam schwingenden Endgruppen Schwingungen auf, die in der Kette exponentiell abklingen. Die Bedingung hierfür ist eben, dass die Frequenz der Endgruppe ausserhalb des Bereichs liegt, den die Kette aufnehmen kann.

Fig. 2 ist analog zur Fig. 1 gezeichnet. Es ist dabei $\cos\beta = \frac{1}{3}$ (Tetraederwinkel) angenommen. Es treten drei Gebiete auf, die der Reihe nach den Gültigkeitsbereichen der Ansätze (21, I), (5, I) und (12, I) entsprechen. Man sieht, dass der mittlere Bereich recht schmal ist, d. h. bei den meisten Endatomen liefert (5, I) noch nicht die genügende Anzahl von Lösungen. Die ausgezogene Kurve stellt die linke Seite von (17) dar. Ihre Schnittpunkte mit der Abszissenachse ergeben Frequenzen des Octans, die hier bei dem gewinkelten Modell wesentlich enger beieinander liegen als in Fig. 1 bei dem gestreckten Modell. Die rechte Seite von (17) wird für drei Fälle durch die gestrichelte, punk-

tierte bzw. strichpunktierte Kurve dargestellt, für den Fall, dass (5, I) sämtliche Lösungen liefert, dass eine Lösung in den Bereich (12, I) fällt bzw. dass noch durch (21, I) eine Lösung geliefert wird. Wenn die Unendlichkeitsstelle der letzten Kurve bei viel kleinerem Abszissenwert als $\omega_{\min}$ liegt, so wird die betreffende Frequenz von der Kettenlänge wieder praktisch unabhängig sein. Ausserdem wird die Kurve

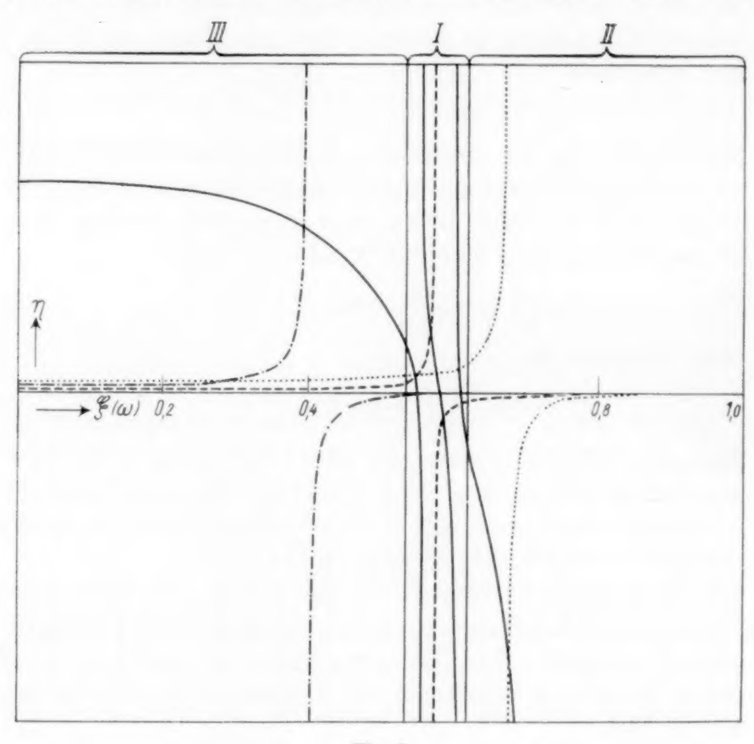


Fig. 2.

im Gültigkeitsbereich von (5, I) schon ziemlich nahe der Abszissenachse verlaufen, wodurch Frequenzen auftreten, die von denen der unsubstituierten Kette kaum verschieden sind. Für die gestrichelte Kurve hingegen tritt keine Frequenz auf, die für die Endgruppe charakteristisch ist, und es werden alle Linien andere Lagen haben, als bei der unsubstituierten Kette.

Wir geben nun die übrigen Fälle an.

II. n ganzzahlig. $l_s = \cos \frac{2\pi s}{\lambda}$.

Die Bedingungen lauten:

$$k_E\left(\frac{1}{m_C}+\frac{1}{m_E}\right)+\cos\beta\,\frac{k_E}{m_C}<\omega^2_{\max} \qquad (18,\,\mathrm{II})$$

$$k_E\left(\frac{1}{m_C}+\frac{1}{m_E}\right)-\cos\beta\,\frac{k_E}{m_C}>\omega^2_{\min}. \qquad (19,\,\mathrm{II})$$

Die fehlenden Lösungen werden durch die Ansätze geliefert

$$l_s=(-1)^s\,\mathrm{Cos}\,\frac{2\pi s}{\lambda'} \qquad (12,\,\mathrm{II})$$

$$l_s=\mathrm{Cos}\,\frac{2\pi s}{\lambda''}. \qquad (21,\,\mathrm{II})$$

III. n halbzahlig. $l_s=\sin\frac{2\pi s}{\lambda}$.

Die Bedingungen lauten:

$$k_E\left(\frac{1}{m_C}+\frac{1}{m_E}\right)+\cos\beta\,\frac{k_E}{m_C}<\omega^2_{\max} \qquad (18,\,\mathrm{III})$$

$$\frac{n+1}{n}\,k_E\left(\frac{1}{m_C}+\frac{1}{m_E}\right)-\cos\beta\,\frac{k_E}{m_C}>\frac{n+1}{n}\,\omega^2_{\min}. \qquad (19,\,\mathrm{III})$$

Die fehlenden Lösungen werden durch die Ansätze geliefert

$$l_s=(-1)^{s+\frac{1}{2}}\,\mathrm{Cos}\,\frac{2\pi s}{\lambda'}, \qquad (12,\,\mathrm{III})$$

$$l_s=\mathrm{Sin}\,\frac{2\pi s}{\lambda''}. \qquad (21,\,\mathrm{III})$$

IV. n halbzahlig. $l_s=\cos\frac{2\pi s}{\lambda}$.

Die Bedingungen lauten:

$$\frac{n+1}{n}\,k_E\left(\frac{1}{m_C}+\frac{1}{m_E}\right)+\cos\beta\,\frac{k_E}{m_C}<\frac{n+1}{n}\,\omega^2_{\max}, \qquad (18,\,\mathrm{IV})$$

$$k_E\left(\frac{1}{m_C}+\frac{1}{m_E}\right)-\cos\beta\,\frac{k_E}{m_C}>\omega^2_{\min}. \qquad (19,\,\mathrm{IV})$$

Die fehlenden Lösungen werden durch die Ansätze geliefert

$$l_s=(-1)^{s+\frac{1}{2}}\,\mathrm{Sin}\,\frac{2\pi s}{\lambda'}, \qquad (12,\,\mathrm{IV})$$

$$l_s=\mathrm{Cos}\,\frac{2\pi s}{\lambda''}. \qquad (21,\,\mathrm{IV})$$

Die einfach substituierte Kette hat ebenso wie bei dem gestreckten Modell dieselben Frequenzen wie die Sin- bzw. sin-Schwingungen einer symmetrisch substituierten Kette mit der doppelten Anzahl von Massenpunkten. Fig. 2 gibt wieder sämtliche Schwingungsfrequenzen des gewinkelten Modells der Butylderivate.

§ 5.

Wir wollen nun die Formeln des vorhergehenden Paragraphen auf die Schwingungen von Kohlenwasserstoffen anwenden. Für cos β

wird dabei dem Tetraederwinkel entsprechend stets $\frac{1}{3}$ gesetzt. k_C kann man berechnen aus der Frequenz 990 cm^{-1} des Äthans, die, wie schon im § 2 erwähnt wurde, am ehesten der Schwingung der beiden CH_3-Gruppen gegeneinander zuzuordnen ist. Es ergibt sich dann für ω_{min} und ω_{max} einer Kohlenwasserstoffkette, wenn man sie aus lauter CH_2-Gruppen aufgebaut denkt[1]), 836 bzw. 1185 cm^{-1}.

In diesem Bereich liegen nun nach der spektroskopischen Erfahrung oft mehr Linien, als nach unserem Modell zu erwarten wäre. So treten allein im Raman-Spektrum des Propans drei Linien auf, während nach Annahme 2 nur zwei Schwingungen da sein sollen. Nach den Ausführungen des § 2 ist das nicht verwunderlich. Jedenfalls ist ein Vergleich der Formeln für die unsubstituierte Kette mit der Erfahrung unter solchen Umständen nicht möglich.

Wir wenden uns nun den substituierten Ketten zu. Die Kraft zwischen CH_2-Gruppe und Substituent wurde, soweit das möglich war, aus dem Äthanderivat bestimmt, da, wie wir gleich sehen werden, die Methylderivate eine gewisse Sonderstellung einnehmen. Nur für F-Derivate wurde die Kraft aus CH_3F entnommen, da hier nur über diese Verbindung Messergebnisse vorliegen. Sind die Kräfte bekannt, so kann man durch Einsetzen in (18) bzw. (19) entscheiden, ob hyperbolische Lösungen auftreten. In Tabelle 1 ist in der ersten Zeile ω_{min} und ω_{max} eingetragen, in der folgenden Zeile

$$\sqrt{k_E\left(\frac{1}{m_C}+\frac{1}{m_E}\right)-\cos\beta\,\frac{k_E}{m_C}} \quad \text{bzw.} \quad \sqrt{k_E\left(\frac{1}{m_C}+\frac{1}{m_E}\right)+\cos\beta\,\frac{k_E}{m_C}},$$

d. h. die Quadratwurzel der linken Seite von (19) bzw. (18) für $n=\infty$.

Tabelle 1.

	= 836	= 1185		= 836	= 1185
Cl	596	759	H	2940	3010
Br	489	654	OH	860	1035
J	432	587	NH_2	856	1025
SH	598	758	F	910	1128

Man sieht, dass für die Gruppen OH, NH_2, F (18) und (19) erfüllt ist und mithin keine Schwingungen auftreten, die für die Endgruppen charakteristisch sind. Dies stimmt mit der in § 1 angeführten Regel

[1]) Dass die endständigen Gruppen CH_3-Gruppen sind, ändert besonders bei längeren Ketten nicht viel.

überein. Ein genauerer Vergleich von Theorie und Experiment ist hier aus demselben Grunde zwecklos wie bei der unsubstituierten Kette[1].

Ist das Endatom H, so ist (18) nicht erfüllt, während für Cl, Br, J und SH (19) verletzt wird. In diesen Fällen haben wir hyperbolische Lösungen und von der Kettenlänge wenig abhängige charakteristische Frequenzen. Diese wurden für eine Reihe von Cl-, Br-, J- und SH-Derivaten berechnet. In Tabelle 2 sind die berechneten und gemessenen Werte zusammengestellt. Dabei ist, wie schon erwähnt wurde, k_E so eingerichtet, dass die gemessenen und berechneten Frequenzen für die Äthylmonoderivate übereinstimmen. Bei den Biderivaten treten entsprechend der Sin- und Cos-Lösungen [(21, III) und (12, IV)] zwei Halogenfrequenzen auf. Wir geben die Frequenzen für die letzteren an. Die Polarisierbarkeitsänderung und damit die RAMAN-

Tabelle 2[2]).

	Cl		*Br*		*J*		*SH*	
	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.
1) Monoderivate								
Methyl	667	712	560	594	499	522	669	704
Äthyl.	655	655	557	557	497	497	659	659
Propyl	652	651	556	565	496	503	656	652
Butyl	651	650	556	557	496	505	655	656
2) sym. Biderivate								
Methylen	595	700	508	576	439	487		
Äthylen	633	653	548	551				
Propylen	647	654	554	556				

[1]) Die k_E-Werte für diese Endgruppen fallen dementsprechend etwas verschieden aus, wenn man der Berechnung verschiedene Schwingungen der Äthylderivate zugrunde legt. Die in der Tabelle angegebenen Werte wurden aus der Frequenz 880 cm^{-1} des Äthylamins bzw. 883 cm^{-1} des Äthylalkohols unter der Annahme berechnet, dass diese den langsamsten Valenzschwingungen der Kette entsprechen. [2]) Bei Berechnung der Äthylderivate wurde auf den Massenunterschied der CH_3- und CH_2-Gruppen Rücksicht genommen. Auch bei den Methylderivaten ist der CH_3-Gruppe entsprechend $m_C = 15$ gesetzt. In den übrigen Fällen wurde immer $m_C = 14$ verwandt, da die Berücksichtigung der Masse 15 der CH_3-Gruppe bei den Monoderivaten die Rechnung erschwert hätte, ohne das Resultat wesentlich zu beeinflussen. Die hier betrachteten Schwingungen klingen nämlich in der Kette rasch ab und die vom Halogenatom entfernt gelegene CH_3-Gruppe nimmt an ihnen wenig teil. Wenn man also für die Masse dieser Gruppe 14 statt 15 setzt, wird dadurch die Frequenz kaum beeinflusst.

Intensität wird nämlich bei diesen viel grösser sein, da hier die beiden C-Halogenabstände sich gleichzeitig vergrössern und verkleinern, während bei den Sin-Lösungen die C-Halogengruppen im Gegentakt schwingen.

Man sieht, dass die Konstanz der Frequenzen und in einigen Fällen auch ihre kleinen Verschiebungen durch die Theorie wiedergegeben werden. Eine stärkere Abweichung tritt nur bei den Methyl- und Methylenderivaten auf, die eine zu hohe Frequenz haben[1]). Es ist nicht ausgeschlossen, dass man für k_E in diesen Fällen einen anderen Wert annehmen muss als in den übrigen Derivaten[2]). Auch KOHLRAUSCH nimmt dies an. Er glaubt, dass die Kraft zwischen Halogen und Kohlenstoff noch davon abhängt, welche Atome ausser dem Halogenatom an den Kohlenstoff gebunden sind. Er stützt seine Ansicht durch die Erfahrung, dass die charakteristischen Halogenfrequenzen beim Übergang von primären zu sekundären und tertiären Halogenderivaten sich erheblich ändern. Führt man aber die Berechnung nach unserem Modell für die einfachsten verzweigten Ketten durch, so sieht man, dass diese Frequenzverschiebungen qualitativ auch bei festgehaltenem k_E einfach aus der veränderten geometrischen Anordnung der Massenpunkte erklärt werden können, d. h. die berechneten Halogenfrequenzen sind zwar praktisch unabhängig von der Kettenlänge, aber etwas stärker abhängig davon, ob man es mit einer Primär-, Sekundär- oder Tertiärverbindung zu tun hat.

Man erhält für die Äthylmonoderivate die Gleichungen[3])

$$\omega^2 l_E = k_E\left(\frac{1}{14} + \frac{1}{m_E}\right) l_E - \cos\beta\, k_C \cdot \frac{1}{14}\, l_C$$

$$\omega^2 l_C = k_C\left(\frac{1}{14} + \frac{1}{15}\right) l_C - \cos\beta\, k_E \cdot \frac{1}{14}\, l_E.$$

Für die in den beiden CH_3-Gruppen symmetrischen Schwingungen der Isopropylderivate, zu denen auch die gesuchte Halogenschwingung gehört,

[1]) Man kann zeigen, dass diese Unstimmigkeit nicht einfach durch Berücksichtigung der Winkelungskräfte behoben werden kann. Wenn man aber annimmt, dass der C—C-Halogenwinkel grösser als der Tetraederwinkel ist, der für C—C—C weiter angenommen wird, so kann man durch geeignete Wahl dieser neu verfügbaren Konstanten Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie auch bei den Methylderivaten erzwingen. Es scheint uns aber dies schon deshalb nicht die richtige Erklärung zu sein, weil dann bei den Äthylenbiderivaten sehr viel grössere Unstimmigkeiten auftreten. [2]) Allerdings soll nochmals daran erinnert werden, dass unser Modell stark vereinfacht ist und es folglich auch noch andere Erklärungsmöglichkeiten geben kann. [3]) Siehe Anm. 1, S. 379.

$$\omega^2 l_E = k_E\left(\frac{1}{13} + \frac{1}{m_E}\right) l_E - 2 \cdot \cos\beta\, k_C \cdot \frac{1}{13}\, l_C$$

$$\omega^2 l_C = k_C\left(\frac{1}{13} + \frac{1}{15} - \cos\beta\,\frac{1}{13}\right) l_C - \cos\beta \cdot k_E \cdot \frac{1}{13} \cdot l_E$$

und für die symmetrischen Schwingungen der tertiären Butylderivate

$$\omega^2 l_E = k_E\left(\frac{1}{12} + \frac{1}{m_E}\right) l_E - 3\cos\beta\, k_C\, \frac{1}{12}\, l_C$$

$$\omega^2 l_C = k_C\left(\frac{1}{12} + \frac{1}{15} - 2\cos\beta\,\frac{1}{12}\right) l_C - \cos\beta\, k_E\, \frac{1}{12} \cdot l_E.$$

Tabelle 3 gibt den Vergleich der so berechneten Frequenzen mit den bei KOHLRAUSCH (loc. cit.) angegebenen gemessenen Werten.

Tabelle 3.

	Cl		*Br*		*J*	
	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.
Äthyl	655	655	557	557	498	498
Isopropyl	630	614	537	537	487	489
Tertiäres Butyl . .	561	564	484	515	438	484

Von einer systematischen Abweichung, die auf eine Veränderung der Kräfte bei der verzweigten Kette eindeutig schliessen liesse, kann keine Rede sein[1]). Der Fall der Methylenderivate scheint also ziemlich vereinzelt dazustehen.

Das angegebene Modell zeigt also die experimentell gefundenen Regelmässigkeiten. Es wäre interessant, die *F*-Verbindungen zu untersuchen, da diese sich nach Tabelle 1 von den übrigen Halogenderivaten verschieden und ähnlich wie die Alkohole verhalten müssen[2]).

Wir hoffen, dass die Berücksichtigung der in § 2 erwähnten Vernachlässigungen an dem Wesen unserer Ergebnisse nichts ändern würde. Die Abweichungen, die an einzelnen Stellen der Tabellen 2 und 3 auftraten, könnten allerdings durch sie vielleicht geklärt werden. Die Berücksichtigung z. B. der Winkelungskräfte in der Kette wird

[1]) In ähnlicher Weise wie die Auffassung KOHLRAUSCHs bedarf auf Grund dieser Ergebnisse die Schlussfolgerung EUCKENs einer Korrektur, in der die Veränderung der Halogenfrequenzen und die Änderung der Dissoziationskonstanten organischer Säuren auf dieselbe Ursache der Verschiedenheit der Kräfte k_E zurückgeführt wird. Etwas Definitives über Änderung von Valenzkräften und infolgedessen über den Zusammenhang mit den Dissoziationskonstanten kann man so lange nicht aussagen, als die Berechnung mit so vielen Annahmen, wie in der vorliegenden Arbeit, belastet ist. [2]) Experimente in dieser Richtung werden im hiesigen Institut in Angriff genommen werden.

an der Konstanz der Halogenschwingungen nicht viel ändern, da die Winkelschwingungen der Kette zu langsam sind (etwa $< 400\ \mathrm{cm}^{-1}$), um mit den Halogenschwingungen in wesentlichere Wechselwirkung treten zu können. Höchstens die Obertöne oder Kombinationstöne der Winkelschwingungen könnten (in analoger Weise wie dies nach FERMI [loc. cit.] beim CO_2 der Fall ist) mit den Halogenschwingungen in Resonanz geraten. Vielleicht ist dies die Erklärung für einige Unstimmigkeiten.

Es ist unmittelbar einleuchtend, dass Schwingungen mit sehr verschiedenen Frequenzen (etwa die Valenzschwingungen von CH, OH usw. einerseits und die übrigen Schwingungen andererseits) sich kaum beeinflussen können. Die ausgeführten Rechnungen zeigen nun, dass schon kleinere Unterschiede in den Frequenzen (etwa der Unterschied zwischen $C-C$- und $C-Cl$-Frequenzen) genügen können, um die Schwingungen voneinander ziemlich unabhängig zu machen. Eine Einteilung der Schwingungen nach den Frequenzbereichen scheint also sehr zweckmässig zu sein, und auch der Unterschied zwischen Valenz- und Winkelschwingungen wird nur dann eine praktische Bedeutung haben, wenn gleichzeitig die betreffenden Frequenzen einigermassen verschieden sind. Wenn hingegen dies nicht der Fall ist, wie z. B. bei den Valenzschwingungen der Kohlenstoffkette und gewissen Winkelschwingungen der CH_2-Gruppen, so muss man mit den Begriffen Valenz- und Deformationsschwingung sehr vorsichtig sein.

Herrn Prof. EUCKEN sind wir für anregende Diskussionen zu grösstem Dank verpflichtet.

Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen ist eine Arbeit von HARKINS und HAUN (J. Am. chem. Soc. **54**, 3920. 1932) erschienen, in der die RAMAN-Frequenzen einer grösseren Anzahl aliphatischer Chloride und Bromide angegeben sind. Im allgemeinen liefern ihre Resultate eine weitere Bestätigung der in § 1 erwähnten Regeln. Da aber im einzelnen ihre Werte oft grössere Abweichungen von den Literaturwerten zeigen, muss auf einen näheren Vergleich verzichtet werden. Auffallend und auf keinen Fall mit unserem Modell erklärbar sind die Ergebnisse für Verzweigungen am β-Kohlenstoff. Die Isobutylderivate haben eine erheblich grössere Frequenz, als die unverzweigten Ketten, während die tertiären Amylderivate ähnliche Frequenzen wie die tertiären Butylderivate aufweisen. Nach unserem Modell sollten Verzweigungen am β-Kohlenstoff die Frequenz nicht mehr wesentlich herabsetzen. Ohne Zusatzannahme kann man diese Erscheinung also nicht erklären.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Dipolmoment einiger Verbindungen mit kumuliertem ungesättigtem System[1]).

Von

Ernst Bergmann und Willibald Schütz.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 2. 11. 32.)

Es werden die Dipolmomente *p*-substituierter Phenylazide, des Carbodianils und seines Di-*p*-methyl-Derivats gemessen. Der Zusammenhang zwischen Dipolmoment und Struktur der genannten Verbindungen wird diskutiert.

Die Strukturformel der Azide ist noch unsicher; es stehen die beiden Formeln

$$R-N=N\equiv N \quad \text{und} \quad R-N\!\left\langle\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\right.$$

zur Diskussion. Parachormessungen[2]) sprechen für die zweite, die chemischen Reaktionen mehr für die erste Formel[3]). Da wir vor einiger Zeit durch Dipolmessungen feststellen konnten[4]), dass die den

---

[1]) 13. Mitteilung: Über die Bedeutung von Dipolmessungen für die Stereochemie des Kohlenstoffs. 12. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (B) **17**, 116. 1932. — Wir benutzen die Gelegenheit, um einen Irrtum zu korrigieren, der uns in einer unserer letzten Mitteilungen unterlaufen ist (Z. physikal. Ch. (B) **17**, 107. 1932). Aus dem Moment des Diphenylsulfids und dem des *p*-Chlordiphenylsulfids errechneten wir — infolge eines Vorzeichenfehlers — das des *p, p'*-Dichlordiphenylsulfids zu 2·65, während der richtige Wert 0·45 ist und somit dem gefundenen (0·89) recht nahe kommt. Ebenso ist auch das theoretische Moment 0·77 des *p, p'*-Dibromdiphenyläthers von dem gefundenen (0·59) nicht allzu weit entfernt. Die in der zitierten Arbeit weiterhin angegebenen Momente zeigen wohl auch jetzt noch, dass bei den Derivaten des Diphenyläthers und Diphenylsulfids das Molekülmodell ein wenig von den Substituenten beeinflusst wird (vgl. noch ganz neuerdings SMYTH und WALLS, J. Am. chem. Soc. **54**, 3230. 1932); glücklicherweise ist dieser Effekt aber nicht so bedeutend, wie wir zuerst gefürchtet haben. — Auf unseren Rechenfehler haben uns in liebenswürdiger Weise die Herren THEILACKER (Heidelberg) und PARTINGTON (London) aufmerksam gemacht. [2]) LINDEMANN und THIELE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1529. 1928. [3]) Vor allem das Verhalten bei der Hydrierung, gegen Trialkylphosphine und gegen GRIGNARD-Verbindungen. [4]) BERGMANN und TSCHUDNOWSKY, Z. physikal. Ch. (B) **17**, 100. 1932.

Aziden ähnlich gebauten Senföle gestreckt sind ($R-N=C=S$)[1], war die erstere Formel von vornherein wahrscheinlicher. Wir haben die Dipolmomente zur Prüfung der aufgeworfenen Frage herangezogen und folgende Zahlen gefunden: Phenylazid 1·55, *p*-Chlorphenylazid 0·47, *p*-Bromphenylazid 0·64, *p*-Nitrophenylazid 2·96. Da die Azidgruppe fast genau dasselbe Moment hat wie Chlor und Brom in aromatischer Bindung, liegen die Dipolmomente von *p*-Chlor- und *p*-Bromphenylazid zu nahe an Null, als dass man sagen könnte, es erfolge genaue arithmetische Addition der Momente und die Abweichung sei durch die Atompolarisation bedingt — oder aber es trete keine genaue Addition der Teilmomente ein, und zwar deshalb, weil die Azidgruppe kein „regulärer" Substituent ist. L. E. Sutton[2], der die Dipolmomente von Phenylazid, *p*-Chlor- und *p*-Methylphenylazid zu 1·55; 0·35; 1·96 bestimmt hat, sprach sich für erstere Auffassung aus. Wir möchten uns seiner Ansicht anschliessen, denn auch die Abweichung des Dipolmoments von *p*-Nitrophenylazid von dem „berechneten" Wert 3·98 − 1·55 = 2·43 besagt angesichts der Tatsache nicht viel, dass auch beim *p*-Nitranilin, das wie *p*-Nitrophenylazid in *p*-Stellung zur Nitrogruppe ein Stickstoffatom trägt, eine starke Abweichung des gemessenen vom berechneten Werte gefunden wurde[3]). Entscheiden wir uns also für die erste der beiden Alternativen, so ist die Frage: Was folgt aus dieser Feststellung, dass die Azidgruppe — wenigstens annähernd — regulär ist? Sutton hat angenommen, dass sie die Ringstruktur der Azide beweist, bei der die Verbindungslinie Phenyl—Stickstoff zugleich die Symmetrieachse des Moleküls darstellt, während er für die offenkettige Formel eine Knickung an der angegebenen Stellung für wahrscheinlich hält[4]). Wir möchten diese letztere Folgerung nicht ziehen. Die Erfahrungen bei den Senfölen haben mit Sicherheit gezeigt, dass die freie Valenz in dem kumulierten System $\cdots-N=C=S$ mit der Richtung der Symmetrieachse zusammenfällt. Dasselbe möchten wir für die Azidgruppe annehmen. Die freie

[1]) Als Argument zugunsten der zweiten, zur Diskussion gestellten Formel $R\cdot\overset{+}{N}\equiv C-\overset{-}{S}$ für die Senföle sei noch der Befund von Pal und Sengupta (Indian J. Physics **5**, 13. 1930) angeführt, dass die der Kohlenstoff-Schwefelbindung in den Senfölen zukommende Raman-Frequenz (756) sehr ähnlich ist der Frequenz (741) der einfachen $C-S$-Bindung in den Rhodaniden. [2]) L. E. Sutton, Nature **128**, 639. 1931. [3]) K. Höjendahl, Physikal. Z. **30**, 391. 1929. Tiganik, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 135. 1931. K. L. Wolf und Petry, Diss., Kiel 1931. [4]) Wir sind Herrn L. E. Sutton für eine eingehende briefliche Diskussion der Frage zu Dank verpflichtet.

Valenz in dem System $\cdots - N = N \equiv N$ kann — anders als bei den Azomethin- und Diazoverbindungen — durchaus „gestreckt" sein. Die Struktur der Azidgruppe würde dann in diesen Verbindungen ebenso linear sein wie in den Alkaliaziden[1]). Zum mindesten geben hier die Dipolmessungen keine definitive Entscheidung. Für wahrscheinlicher halten wir die offenkettige Formel[2]).

Wir haben in diesem Zusammenhang noch das Carbodianil $C_6H_5.N = C = N.C_6H_5$ untersucht. Es besitzt überraschenderweise ein endliches Dipolmoment, nämlich 1·89. Ebenso hat das *p*, *p'*-Dimethylcarbodianil das Moment 1·96. Man könnte zunächst denken, dass das Molekül nicht gestreckt, sondern geknickt ist. Das steht jedoch in striktem Gegensatz zu der Feststellung von VORLÄNDER[3]), dass geeignet substituierte Carbodianile zu den kristallin-flüssigen Substanzen gehören, und auch zu der einfachen geometrischen Tatsache, dass die vier Valenzen des (tetraedrischen) Kohlenstoffatoms zwei aufeinander senkrechte Ebenen bestimmen. Es muss also das System $N = C = N$ selbst ein Moment besitzen. Angesichts der Feststellung von BERGMANN und MEYER[4]), dass das analog gebaute Tetraphenylallen dipolfrei ist, ist das immerhin befremdend; vermutlich hängt das damit zusammen, dass die $C = N$-Doppelbindung im Gegensatz zur Äthylenbindung ein Moment besitzt[5]).

Präparate.

Phenylazid wurde nach DIMROTH[6]) (Reinigung der aus 30 g Phenylhydrazin hergestellten 21 g durch zweimalige Vakuumdestillation vor der Messung, Kp.$_{16}$ 56° bis 57°), *p*-Nitrophenylazid nach NÖLTING, GRANDMOUGIN und MICHEL[7]) (aus verdünntem Alkohol, Smp. 71°) dargestellt, Carbodianil nach ROTTER[8]) (Reinigung wie bei Phenylazid, Kp.$_{20}$ 175° bis 176°).

p-Chlorphenylazid[9]): Nach dem Verfahren von E. FISCHER[10])

[1]) PAULING, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 326. 1930. J. Am. chem. Soc. **47**, 2904. 1925. [2]) Vgl. die oktett-theoretischen Überlegungen von T. C. SUTTON, Nature **128**, 872. 1931. [3]) VORLÄNDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2824. 1929. [4]) HERMANN MEYER, Diss., Berlin 1932. [5]) BERGMANN, ENGEL und MEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 446. 1932. [6]) DIMROTH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 1032, Anm. 1902. [7]) NÖLTING, GRANDMOUGIN und MICHEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 3329. 1892. [8]) ROTTER, Monatsh. Ch. **47**, 353. 1926. [9]) P. K. DUTT, H. R. WHITEHEAD und A. WORMALL (J. chem. Soc. London **119**, 2082. 1921) geben für den auf anderem Wege dargestellten Körper Kp.$_{15}$ 90° bis 91° an. Vgl. noch die ganz kurze Notiz von GRIESS, J. **1866**, 455. [10]) E. FISCHER, Lieb. Ann. **190**, 78. 1877.

wurde die aus 65 g *p*-Chloranilin in 100 cm³ konzentrierter Salzsäure und 100 cm³ Wasser mit 38 g Natriumnitrit in 100 cm³ Wasser dargestellte Diazolösung rasch in eine gesättigte wässerige Lösung von 158 g Natriumsulfit einlaufen gelassen, nach Zusatz von 100 cm³ konzentrierter Salzsäure und (nach einiger Zeit) noch von etwas Eisessig und Zinkstaub auf dem Wasserbad erhitzt, heiss filtriert und nochmals mit 300 cm³ konzentrierter Salzsäure versetzt. Beim Erkalten schied sich ein dicker, aus dem Chlorhydrat des *p*-Chlorphenylhydrazins bestehender Kristallbrei ab. 50 g davon wurden in einem Gemisch von 400 cm³ konzentrierter Salzsäure und 400 cm³ Wasser neuerdings mit 24 g Natriumnitrit behandelt, das ausgeschiedene dunkle Azid schnell abgetrennt, ausgeäthert, getrocknet und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels durch Vakuumdestillation gereinigt. Gelbes Öl vom $Kp._{20}$ 96°. Ausbeute: sehr gut.

p-Bromphenylazid: Die Darstellung erfolgte analog aus 20 g *p*-Bromphenylhydrazin und 18 cm³ konzentrierter Salzsäure in 150 cm³ Wasser mit 10 g Natriumnitrit in 30 cm³ Wasser. $Kp._{11}$ 109·5° bis 110·5°.

0·1086 g Substanz: 0·1442 g CO_2 und 0·0204 g H_2O.
$C_6H_4N_3Br$. Ber.: *C* 36·4, *H* 2·0.
Gef.: *C* 36·2, *H* 2·1.

p, *p'*-Dimethylcarbodianil[1]): Eine Lösung von 34 g Di-*p*-tolylthioharnstoff[2]) in 200 cm³ Benzol wurde mit einem innigen Gemisch von 15 g wasserfreiem Chlorcalcium und 70 g gelbem Quecksilberoxyd unter lebhaftem Schütteln 1 Stunde am Wasserbad erhitzt. Die nach dem Erkalten filtrierte Lösung wurde eingedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Das bei 23 mm und 207° bis 209° übergehende

[1]) Wir beabsichtigten, auch das *p*, *p'*-Dichlorcarbodianil zu gewinnen, hatten aber keinen Erfolg. Das Reaktionsprodukt aus Di-*p*-chlorphenylthioharnstoff und Quecksilberoxyd wurde der Vakuumdestillation unterworfen und gab eine bei 16 mm oberhalb 200° sublimierende Substanz, die, von öligen Verunreinigungen mit einem Gemisch von Aceton und Petroläther (2 : 1) befreit und aus Alkohol umkristallisiert, bei 152° schmolz. Die Analyse (gef. *C* 61·5, *H* 4·0, *Cl* 25·0, *N* 10·1) stimmte auf die Formel $C_{22}H_{18}N_3Cl_3$ (ber. *C* 61·3, *H* 4·2, *Cl* 24·5, *N* 10·0), die bisher nicht auflösbar ist. Möglicherweise liegt ein Umwandlungsprodukt des Tri-*p*-chlorphenylguanidins (2 Mole davon + 1 Mol Benzol) vor. Vgl. über ähnliche Bildung von Triphenylguanidinderivaten MERZ und WEITH, Chem. Ztrbl. **1868**, 513; **1869**, 584, 588. BUFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **2**, 498. 1869. BEILSTEIN und KURBATOW, Lieb. Ann. **176**, 49. 1875 u. a. [2]) BERGMANN und TSCHUDNOWSKY, loc. cit.

Öl erstarrte beim Abkühlen. Aus Petroläther farblose Prismen vom Smp. 57° bis 58°. Ausbeute: 17 g.

0·1204 g Substanz: 0·3579 g CO_2 und 0·0690 g H_2O.
$C_{15}H_{14}N_2$. Ber.: C 81·1, H 6·3.
Gef.: C 81·1, H 6·4.

Zum Konstitutionsbeweis wurden 4 g in ätherischer Lösung nach ROTTER[1]) mit Diazomethan (1 g) umgesetzt. Es entstand nach dem Schema:

$$H_3C\cdot C_6H_4\cdot N{=}C{=}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 + CH_2{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N} \longrightarrow CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH{-}C{-}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \ (\text{Ring: } C{=}CH{-}N{=}N{-}N)$$

das 1-p-Tolyl-5-p-toluidino-triazol, das sich spontan kristallin abschied. Aus Alkohol derbe, keulenförmige Prismen vom Smp. 164° bis 165°.

0·1203 g Substanz: 0·3209 g CO_2 und 0·0678 g H_2O.
$C_{16}H_{16}N_4$. Ber.: C 72·7, H 6·0.
Gef.: C 72·7, H 6·3.

Messungen.

Als Lösungsmittel wurde in allen Fällen Benzol verwendet.

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E\,1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
1. Carbodianil. $t = 17·75°$.									
0	78	0·8813	2·2885	2·2885	26·592	26·592	—	—	→
0·00804	78·932	0·8850	2·3361	2·2975	27·483	26·928	137·45	68·43	69·02
0·02306	80·675	0·8919	2·4297	2·3148	29·195	27·563	139·48	68·70	70·78
0·03589	82·163	0·8977	2·5087	2·3241	30·624	28·025	138·96	66·52	72·44
0·04547	83·275	0·9021	2·5481	2·3341	31·420	28·414	132·78	66·66	66·12
$P^{\infty}_{A+O} = 75·7$. $\mu = 1·89 \cdot 10^{-18}$.									
2. p,p'-Dimethylcarbodianil. $t = 16·6°$.									
0	78	0·8827	2·2908	2·2908	26·584	26·584	—	—	→
0·01360	79·958	0·8881	2·3834	2·3074	28·414	27·327	161·17	81·22	79·95
0·01941	80·795	0·8904	2·4227	2·3150	29·188	27·652	160·71	81·59	79·12
0·02575	81·708	0·8930	2·4635	2·3229	30·001	28·001	159·30	81·62	77·68
0·03157	82·546	0·8953	2·5034	2·3296	30·779	28·313	159·48	81·36	78·12
$P^{\infty}_{A+O} = 81·85$. $\mu = 1·96 \cdot 10^{-18}$.									
3. Phenylazid. $t = 22·0°$.									
0	78	0·8763	2·2799	2·2799	26·619	26·619	—	—	→
0·04073	79·670	0·8876	2·4289	2·2906	28·957	26·998	84·04	35·93	48·11
0·05737	80·352	0·8922	2·4903	2·2957	29·889	27·102	83·63	35·04	48·59
0·07210	80·956	0·8963	2·5431	2·3001	30·679	27·308	82·93	36·17	46·76
0·08748	81·587	0·9006	2·5983	2·3053	31·489	27·466	82·29	36·31	45·98
$P^{\infty}_{A+O} = 50·47$. $\mu = 1·55 \cdot 10^{-18}$.									

[1]) ROTTER, loc. cit.

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E 1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
4. *p*-Chlorphenylazid. $t = 21·4°$.									
0	78	0·8770	2·2812	2·2812	26·616	26·616	—	—	→
0·02795	80·096	0·8919	2·3010	2·2925	27·184	27·039	46·22	41·77	4·45
0·07244	83·433	0·9157	2·3231	2·3111	27·892	27·709	44·24	41·71	2·53
0·11267	86·450	0·9372	2·3406	2·3279	28·490	28·303	43·25	41·59	1·66
$P^{\infty}_{A+O} = 4·70$. $\mu = 0·47 \cdot 10^{-18}$.									
5. *p*-Bromphenylazid. $t = 23·3°$.									
0	78	0·8748	2·2773	2·2773	26·627	26·627	—	—	→
0·02386	80·863	0·8990	2·3021	2·2909	27·225	27·062	51·70	44·86	6·84
0·03187	81·824	0·9071	2·3141	2·2957	27·478	27·211	53·52	44·95	8·37
0·05200	84·240	0·9275	2·3315	2·3071	27·920	27·564	51·50	44·66	6·84
0·07719	87·263	0·9530	2·3596	2·3221	28·555	28·011	51·61	44·56	7·05
$P^{\infty}_{A+O} = 8·6$. $\mu = 0·64 \cdot 10^{-18}$.									
6. *p*-Nitrophenylazid. $t = 17·6°$.									
0	78	0·8815	2·2888	2·2888	26·590	26·590	—	—	→
0·00799	78·687	0·8872	2·3996	2·2959	28·216	26·756	230·01	47·35	182·66
0·01406	79·209	0·8915	2·4807	2·3015	29·361	26·883	223·66	47·43	176·23
0·02034	79·749	0·8960	2·5642	2·3074	30·504	27·017	218·99	47·56	171·43
0·02704	80·326	0·9008	2·6569	2·3141	31·728	27·164	216·59	47·81	168·78
$P^{\infty}_{A+O} = 186·3$. $\mu = 2·96 \cdot 10^{-18}$.									

Dipolmomente einiger Derivate des Äthylenoxyds[1]).

Von

Ernst Bergmann und Willibald Schütz.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 2. 11. 32.)

Die Dipolmomente einiger Derivate des Äthylenoxyds werden gemessen; ihre Bedeutung für die Konfigurationsermittlung wird diskutiert.

Wie bei den Äthylenen, ist auch bei den Äthylenoxyden

$$\begin{matrix} a & & & & a \\ & C & — & C & \\ b & & O & & b \end{matrix}$$

die Möglichkeit zu cis-trans-Isomerie gegeben. Bei ihnen ist die Ausführbarkeit von chemischen Konfigurationsbestimmungen auf die Fälle beschränkt, in denen wenigstens einer von den Substituenten saure oder basische Eigenschaften hat[2]). Sonst hat man bisher nicht einmal — wie etwa bei den Äthylenen — orientierende Anhaltspunkte in den physikalischen Konstanten. Die Methode der Dipolmessungen bietet hier — wenigstens in günstigen Fällen — eine brauchbare Ergänzung. Wir haben den Fall der beiden *p*, *p'*-Dinitrostilbenoxyde (I) untersucht

$O_2N—C_6H_4—CH—CH—C_6H_4—NO_2$ (über O verbrückt) (I)

$C_6H_5 \cdot CH—CH \cdot C_6H_5$ (über O verbrückt) (II)

$C_6H_5 \cdot CH—CH_2$ (über O verbrückt) (III)

und gefunden, dass das höherschmelzende das Moment 2·1, das niedrigschmelzende das Moment 5·75 besitzt. Da nun in der trans-Form die Teilmomente der *p*-Nitrophenylreste sich als entgegengesetzt gleich aufheben müssen, während sie sich in der cis-Form vektoriell addieren, muss die Form mit dem niederen Moment die trans-Form sein. Sie

---

[1]) 14. Mitteilung: Über die Bedeutung von Dipolmessungen für die Stereochemie des Kohlenstoffs. 13. Mitteilung: Vgl. vorstehende Arbeit. [2]) Bzw. eines der Isomeren in optisch-aktiver Form erhalten werden kann. Vgl. besonders R. Kuhn und F. Ebel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 919. 1925.

sollte eigentlich das Moment des Stilbenoxyds (II) besitzen, das wir zu 1·73 ermittelt haben. Die Übereinstimmung ist nicht schlechter, als man angesichts der Tatsache erwarten kann, dass wir infolge der ausserordentlich geringen Löslichkeit des hochschmelzenden *p, p'*-Dinitrostilbenoxyds (I) nur orientierende Messungen mit diesem Isomeren ausführen konnten[1]).

Für Styroloxyd (III), das wir in diesem Zusammenhang untersuchten, fanden wir das Moment 1·64, also nur wenig verschieden von dem des Stilbenoxyds (II). Wir vermuten deshalb, dass der Wert 1·88 für das Dipolmoment des unsubstituierten Äthylenoxyds, den STUART[2]) angegeben hat, etwas zu hoch ist.

Die angedeutete Methode der Konfigurationsbestimmung lässt sich in allen Fällen durchführen, in denen die Substituenten „regulär" sind, d. h. in denen die Richtung der Substituentenmomente mit dem Valenzstrich zusammenfällt, der sie mit dem Rumpf des Moleküls verknüpft, und in denen weiter wenigstens zwei polare Substituenten vorhanden sind. Aber auch bei Anwesenheit nur eines polaren Substituenten lassen sich Aussagen über den Bau des Moleküls machen, wenn auch eine exakte Konfigurationsbestimmung dann nicht einfach durch Dipolmessungen möglich ist. Wir haben so das Dipolmoment des *p*-Nitrostilbenoxyds (IV), des *p*-Nitrobenzalfluorenoxyds (V) und des *p*-Chlorbenzalfluorenoxyds (VI) bestimmt und die Werte $\mu = 4·13 — 4·00 — 1·88$ gefunden.

$C_6H_5 \cdot CH—CH—C_6H_4—NO_2$ (Epoxid, Brücke über O)

(IV)

$(C_6H_4)_2C—CH—C_6H_4—NO_2$ (Epoxid, Brücke über O)

(V)

$(C_6H_4)_2C—CH—C_6H_4—Cl$ (Epoxid, Brücke über O)

(VI)

$O_2N—C_6H_4—CH—CH—C_6H_4(NO_2)$ (Epoxid, Brücke über O)

(VII)

$C_6H_5 \cdot CH—CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Epoxid, Brücke über O)

(VIII)

---

[1]) Vgl. die Konfigurationsbestimmungen an hydrierten Ringsystemen, die HASSEL und KRINGSTADT (Z. physikal. Ch. (B) **15**, 373. 1932) sowie DONLE (Z. physikal. Ch. (B) **18**, 146. 1932) ausgeführt haben. [2]) STUART, Physikal. Z. 51, 490. 1928.

Für den Winkel φ zwischen dem Äthylenoxydmoment μ_1 und dem der Nitrogruppe bzw. des Chlors (μ_2) ergibt sich nach der Formel

$$\cos(180 - \varepsilon) = \frac{\mu_1^2 + \mu_2^2 - \mu^2}{2\,\mu_1\mu_2}$$

der Wert 82°, 78°, 70°; er ist also grössenordnungsmässig stets derselbe. Verbindung (IV) und (V) sollten eigentlich dasselbe Moment besitzen, da die verschiedenen dipolfreien Substituenten, wie oben hervorgehoben, keinen Beitrag zum Moment des Moleküls liefern. Der kleine beobachtete Unterschied dürfte darauf zurückzuführen sein, dass in Verbindung (V) die beiden Phenylgruppen im Fluorenrest eine andere Winkelverzerrung im übrigen Molekül hervorrufen, als in Verbindung (IV) der eine Phenylrest.

Wir haben in diesem Zusammenhang noch die Momente von *o, p'*-Dinitrostilbenoxyd (VII) und Benzalacetophenonoxyd (VIII) bestimmt[1]. Wir fanden die Werte 4·96 bzw. 3·86.

Präparate.

Die Isomeren der Verbindung (I), ebenso Verbindung (IV), (V) und (VII) wurden nach der Vorschrift von Bergmann und Hervey[2], Verbindung (VI) analog nach einer solchen von Bergmann und Leiser[3]) dargestellt. Benzalacetophenonoxyd (VIII) gewannen wir aus Benzalacetophenon und alkalischem Wasserstoffperoxyd nach Weitz und Scheffer[4], Stilbenoxyd (II) aus Stilben und Peressigsäure nach Böeseken und Schneider[5].

Styroloxyd (III)[6]: Zu einer Lösung von 20·8 g Styrol in 150 cm³ gewöhnlichem Äther setzt man 7 cm³ Wasser und 21·7 g gefälltes Quecksilberoxyd, dann unter ständigem Schütteln und guter Kühlung 50·8 g Jod. Nach eingetretener Entfärbung filtriert man, schüttelt mit Jodkalium- und Sulfitlösung, trocknet mit Natriumsulfat und schüttelt die Lösung 2 Tage lang mit 12 g gepulvertem Ätzkali. Das nun beim Abdampfen hinterbleibende Öl wird im Vakuum rektifiziert. Kp.$_{12}$ 75° bis 78°. Ausbeute: 46% d. Th.

---

[1] Von van Arkel und Snoek (Z. physikal. Ch. (B) **18**, 159. 1932) ist kürzlich das Moment des Epichlorhydrins $\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH}.CH_2Cl$ zu 1·8 bestimmt worden.

[2] Bergmann und Hervey, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 904. 1929. [3] A. Leiser, Diss., Berlin 1932. [4] Weitz und Scheffer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 2338. 1921. [5] Böeseken und Schneider, J. pr. Ch. (2) **131**, 287. 1931. [6] Vgl. Fourneau und Tiffeneau, C. r. **140**, 1596. 1905.

Messungen.

Die meisten Messungen wurden in der von BERGMANN, ENGEL und SÁNDOR[1]) angegebenen Weise in benzolischer Lösung ausgeführt. Nur die beiden p, p'-Dinitrostilbenoxyde (I) wurden in Benzol als zu wenig löslich befunden. Das niedrigschmelzende wurde in Dioxan gemessen; die notwendigen Konstanten des Dioxans wurden teils der Literatur[2]), teils nach unveröffentlichten Messreihen aus unserem Laboratorium entnommen. Das hochschmelzende Isomere untersuchten wir in α-Methylnaphthalin als Lösungsmittel, das sich auch sonst durch grosses Lösungsvermögen ausgezeichnet und leicht in grosser Reinheit zugänglich ist[3])[4]). Seine Dichte und ihr Temperaturkoeffizient wurden pyknometrisch bestimmt. Der von FITTIG und REMSEN[5]) für $t = 11·5°$ angegebene Wert $\varrho = 1·0287$ liegt mit den beiden von uns bestimmten Werten $\varrho_{16·1} = 1·0243$ und $\varrho_{16·65} = 1·0238$ auf einer Geraden, während die Zahlen von WENDT[6]) und von TAMMANN[7]) stark abweichen. Die Dielektrizitätskonstante ε ergab sich aus dem Winkel[8]), der bei leerem (C), bei mit Benzol (B) und mit Methylnaphthalin (A) gefülltem Kondensator gemessen wurde, nach der Gleichung

$$\varepsilon = (\varepsilon' - 1)\frac{A - B}{B - C} + \varepsilon',$$

in der ε' die Dielektrizitätskonstante des Benzols bei derselben Temperatur bedeutet. Wir fanden bei 16·2° 2·7340.

---

[1]) BERGMANN, ENGEL und SÁNDOR, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 106. 1930. [2]) WILLIAMS, J. Am. chem. Soc. **52**, 1831, 1838. 1930. [3]) Wir bezogen es von der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich, und reinigten es durch wiederholte Fraktionierung im Vakuum. [4]) Dass α-Methylnaphthalin sicher ein endliches kleines Moment besitzt (etwa $0·4 \cdot 10^{-18}$), haben wir in Anbetracht der Vorläufigkeit der Messung bewusst ausser acht gelassen. Überdies haben HASSEL und UHL (Z. physikal. Ch. (B) **8**, 187. 1930) festgestellt, dass das Dipolmoment von Nitrobenzol, Aceton, Chlorbenzol und Acetophenon in Toluol praktisch genau so gross gefunden wird wie in Benzol. [5]) FITTIG und REMSEN, Lieb. Ann. **155**, 114. 1870. [6]) WENDT, J. pr. Ch. (2) **46**, 317. 1892. [7]) TAMMANN, D. R. P. 95579. FRIEDLÄNDER **5**, 41. [8]) BERGMANN, ENGEL und SÁNDOR, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 106. 1930.

c	$\bar{M}$	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E\,1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
1. Styroloxyd (III). $t = 12·0°$.									
0	78	0·8882	2·3003	2·3003	26·554	26·554	—	—	→
0·01083	78·455	0·8908	2·3448	2·3016	27·261	26·651	91·88	35·46	56·42
0·02741	79·151	0·8947	2·4119	2·3040	28·311	26·804	90·64	35·65	54·99
0·03883	79·631	0·8974	2·4640	2·3056	29·102	26·908	92·16	35·67	56·49
0·05253	80·206	0·9007	2·5272	2·3073	30·041	27·029	92·93	35·59	57·34
$P^{\infty}_{A+O} = 58·0$. $\mu = 1·64 \cdot 10^{-18}$.									
2. Stilbenoxyd (II). $t = 13·5°$.									
0	78	0·8863	2·2972	2·2972	26·566	26·566	—	—	→
0·00950	79·121	0·8906	2·3445	2·3035	27·493	26·909	124·16	62·68	61·48
0·01377	79·625	0·8926	2·3643	2·3061	27·887	27·058	122·51	62·29	60·22
0·01807	80·132	0·8945	2·3923	2·3092	28·369	27·215	(127·88)	62·51	(65·37)
$P^{\infty}_{A+O} = 64·3$. $\mu = 1·73 \cdot 10^{-18}$.									
3. Hochschmelzendes *p, p'*-Dinitrostilbenoxyd in *α*-Methylnaphthalin (I). $t = 16·2°$.									
0	142	1·0242	2·7340	2·7340	50·784	50·784	—	—	→
0·00077	142·11	1·0245	2·7382	2·7341	50·885	50·810	181·81	84·12	97·69
$\mu =$ etwa $2·1 \cdot 10^{-18}$.									
4. Niedrigschm. *p, p'*-Dinitrostilbenoxyd in Dioxan (I). $t = 16·65°$.									
0	88	1·0344	2·4348	2·4348	27·525	27·525	—	—	→
0·00161	88·318	1·0359	2·5270	2·4383	28·759	27·630	795·05	92·82	702·23
0·00301	88·596	1·0372	2·6024	2·4413	29·741	27·721	763·23	92·71	670·52
0·00450	88·890	1·0385	2·6843	2·4444	30·774	27·816	750·36	92·35	658·01
0·00596	89·180	1·0399	2·7689	2·4475	31·811	27·911	746·46	92·35	654·11
$P^{\infty}_{A+O} = 703·5$. $\mu = 5·75 \cdot 10^{-18}$.									
5. *o, p'*-Dinitrostilbenoxyd (VII). $t = 15·25°$.									
0	78	0·8843	2·2935	2·2935	26·575	26·575	—	—	→
0·00310	78·644	0·8879	2·4106	2·2970	28·326	26·733	592·22	77·64	514·58
0·00461	78·958	0·8897	2·4611	2·2986	29·065	26·809	567·36	77·35	490·01
0·00633	79·316	0·8918	2·5294	2·3006	30·031	26·898	572·74	77·54	495·20
0·00775	79·612	0·8935	2·5816	2·3022	30·759	26·971	566·38	77·62	488·76
$P^{\infty}_{A+O} = 527·2$. $\mu = 4·96 \cdot 10^{-18}$.									
6. *p*-Nitrostilbenoxyd (IV). $t = 16·95$.									
0	78	0·8823	2·2901	2·2901	26·585	26·585	—	—	→
0·00372	78·605	0·8852	2·3882	2·2943	28·092	26·764	432·51	74·85	357·66
0·00553	78·901	0·8866	2·4339	2·2962	28·780	26·851	423·83	74·72	349·11
0·00727	79·184	0·8880	2·4817	2·2981	29·483	26·932	425·44	74·30	351·14
0·00921	79·501	0·8895	2·5360	2·3004	30·266	27·027	426·21	74·54	351·67
$P^{\infty}_{A+O} = 363·1$. $\mu = 4·13 \cdot 10^{-18}$.									

c_2	$\overline{M}$	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
7. (*p*-**Chlorbenzal**)-**fluorenoxyd** (VI). $t = 14{\cdot}65^\circ$.									
0	78	0·8850	2·2948	2·2948	26·573	26·573	—	—	→
0·00585	79·322	0·8908	2·3352	2·3052	27·425	26·996	172·30	99·02	73·28
0·00837	79·892	0·8933	2·3519	2·3095	27·782	27·175	171·03	98·54	72·49
0·01430	81·231	0·8992	2·3913	2·3210	28·621	27·617	169·88	99·65	70·23
$P^{\infty}_{A+O} = 75{\cdot}5$. $\mu = 1{\cdot}88 \cdot 10^{-18}$.									
8. (*p*-**Nitrobenzal**)-**fluorenoxyd** (V). $t = 12{\cdot}7^\circ$.									
0	78	0·8873	2·2989	2·2989	26·561	26·561	—	—	→
0·00303	78·719	0·8906	2·3774	2·3048	27·813	26·792	439·13	102·56	336·57
0·00421	78·998	0·8919	2·4034	2·3072	28·230	26·883	422·92	102·99	319·93
0·00606	79·436	0·8939	2·4544	2·3108	29·016	27·022	431·77	102·59	329·18
0·00737	79·747	0·8953	2·4834	2·3136	29·471	27·125	421·24	103·02	318·22
$P^{\infty}_{A+O} = 346{\cdot}3$. $\mu = 4{\cdot}00 \cdot 10^{-18}$.									
9. **Benzalacetophenonoxyd** (VIII). $t = 15{\cdot}3^\circ$.									
0	78	0·8842	2·2934	2·2934	26·575	26·575	—	—	→
0·00505	78·738	0·8873	2·4100	2·2976	28·373	26·794	382·26	69·87	312·38
0·00795	79·161	0·8891	2·4774	2·3001	29·380	26·919	379·40	69·90	309·50
0·01105	79·613	0·8910	2·5568	2·3028	30·527	27·054	384·28	69·97	314·31
0·01392	80·033	0·8927	2·6254	2·3051	31·504	27·178	380·55	69·85	310·70
$P^{\infty}_{A+O} = 319{\cdot}4$. $\mu = 3{\cdot}86 \cdot 10^{-18}$.									

Die Dipolmomente einiger Organoverbindungen[1]).

Von

Ernst Bergmann und Willibald Schütz.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 2. 11. 32.)

Die Dipolmomente der Triphenylverbindungen aus der Hauptreihe der fünften Gruppe des periodischen Systems sowie die Momente von Quecksilberdiphenyl und -diäthyl werden gemessen und diskutiert.

Während in der Reihe Ammoniak, Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff das Dipolmoment abnimmt[2]), wächst es, wie BERGMANN und ENGEL[3]) gezeigt haben, in der Reihe Phosphortrichlorid, Arsentrichlorid, Antimontrichlorid. Diese überraschende Beobachtung veranlasste uns, an einem Beispiel die ganze Reihe der dreiwertigen Elemente der fünften Vertikalen des periodischen Systems zu untersuchen. Wir haben die leicht zugänglichen Triphenylverbindungen gewählt und folgende Werte gefunden: Triphenylamin 0·26, Triphenylphosphin 1·45, Triphenylarsin 1·07, Triphenylstibin 0·57, Triphenylwismut 0[4]). Ob dabei das Moment des Triphenylamins wirklich einen endlichen Wert hat, lässt sich nicht sicher angeben. Aber, wie dem auch sei, sicher ist, dass Triphenylphosphin, Triphenylarsin und Triphenylstibin dreiseitige Pyramiden darstellen, deren Höhe in der angegebenen Reihenfolge abnimmt; Triphenylwismut stellt den Grenzfall

---

[1]) 15. Mitteilung: Über die Bedeutung von Dipolmessungen für die Stereochemie des Kohlenstoffs. 14. Mitteilung: Vgl. die vorstehende Arbeit. [2]) Ammoniak 1·44, Phosphorwasserstoff 0·55, Arsenwasserstoff 0·15 (DEBYE, Polare Molekeln). [3]) BERGMANN und ENGEL, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 232. 1931. Für Phosphortrichlorid hat inzwischen LOWRY und HOFTON (J. chem. Soc. London **1932**, 207) das Moment 0·70 angegeben, für Phosphortrichlorid, Arsentrichlorid und Antimontrichlorid J. W. SMITH (Pr. Roy. Soc. (A) **136**, 256. 1932) (nach verschiedenen Rechenmethoden) 0·90 oder 1·16 bzw. 2·15 oder 2·17 bzw. 3·75 oder 3·93 oder 4·02, während wir die Werte 0·80, 1·97 und 4·11 gefunden hatten. [4]) Wir beabsichtigten auch, Tetraphenylsilicium, -zinn und -blei in den Kreis unserer Versuche zu ziehen. Diese Verbindungen erwiesen sich jedoch als völlig unlöslich in den dipolfreien Lösungsmitteln Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Dioxan, Tetralin, Dekalin, Inden, Diphenylmethan und α-Methylnaphthalin.

des ebenen Dreiecks mit dem Zentralatom im Schwerpunkt dar. Überraschend ist, dass das Dipolmoment in der untersuchten Reihe keinen kontinuierlichen Gang hat wie bei den Wasserstoffverbindungen, sondern bei der Phosphorverbindung ein Maximum zeigt. Es ist wohl anzunehmen, dass sich ausser den rein geometrischen Verhältnissen des Moleküls hier auch die Polarisierbarkeit des Zentralatoms in der Grösse des Dipolmoments bemerkbar macht. Jedenfalls tritt derselbe Effekt bei den Phenylverbindungen in der sechsten und siebenten Reihe des periodischen Systems auf, wie die folgende Übersicht zeigt:

Diphenyläther . . .	1·13[1]	Fluorbenzol	1·45[4]
Diphenylsulfid . . .	1·47[2][3]	Chlorbenzol	1·56[4]
Diphenylselenid . .	1·38[2]	Brombenzol	1·49[4]
Diphenyltellurid . .	1·13[2]	Jodbenzol	1·30[4][5]

Wir haben in diesem Zusammenhang auch die Momente von Quecksilberdiäthyl und Quecksilberdiphenyl bestimmt. Für ersteres fanden wir 0·39, für letzteres 0. Auch hier ist der kleine endliche Wert nicht sicher von Null zu unterscheiden.

Präparate.

Triphenylphosphin, -arsin, -stibin und -wismut wurden nach Pfeiffer[6]) durch Umsetzung der betreffenden Chloride mit Phenylmagnesiumbromid dargestellt. Nach der Zersetzung der Reaktionsmasse wurde in jedem Falle die ätherische Schicht im Vakuumexsiccator eingedunstet. Die zurückbleibenden Kristalle wurden zunächst mit Methylalkohol von anhaftendem Öl befreit und dann, wie vorgeschrieben, durch Umkristallisieren gereinigt. Die Schmelzpunkte waren: 78°, 58° bis 60°, 46° bis 48°, 77° bis 78°. Die beiden Quecksilberverbindungen wurden analog nach den Vorschriften von Schlenk und Bergmann[7]) bzw. Schlenk und Boschan[8]) dargestellt. Die Äthylverbindung zeigte Kp. 158° bis 159°, die Phenylverbindung nach

---

[1]) Bretscher, Helv. phys. Acta **2**, 297. 1927. Estermann, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 134. 1928. Bergmann und Tschudnowsky, Z. physikal. Ch. (B) **17**, 107. 1932. [2]) Bergmann, Engel und Sándor, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 397. 1930. [3]) de Vries und Rodebush, J. Am. chem. Soc. **53**, 2888. 1931. [4]) Bergmann, Engel und Sándor, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 106. 1930. [5]) Vgl. hierzu Tiganik, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 425. 1931, und zwar S. 438. [6]) Pfeiffer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4620. 1904. [7]) Schlenk und Bergmann, Lieb. Ann. **463**, 192, Anm. 3. 1928. [8]) Schlenk und Boschan in Houben-Weyl, Bd. IV, S. 927.

dem Umkristallisieren aus Propylalkohol Smp. 125° bis 126°. Triphenylamin war ein Sammlungspräparat und wurde nochmals umkristallisiert, Smp. 125°.

Messungen.

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
1. Triphenylamin. $t = 15·25°$. Lösungsmittel: Benzol.									
0	78	0·8843	2·2935	2·2935	26·575	26·575	—	—	→
0·02025	81·381	0·8954	2·3316	2·3299	27·941	27·917	94·07	92·86	1·21
0·02742	82·579	0·8993	2·3429	2·3423	28·395	28·386	92·95	92·61	0·34
0·03494	83·834	0·9034	2·3567	2·3545	28·897	28·865	93·04	92·12	0·92
0·04339	85·246	0·9081	2·3718	2·3690	29·457	29·416	93·01	92·05	0·96
$P^{\infty}_{A+O} = 1·43$. $\mu = 0·26 \cdot 10^{-18}$.									
2. Triphenylphosphin. $t = 16·6°$. Lösungsmittel: Benzol.									
0	78	0·8827	2·2908	2·2908	26·584	26·584	—	—	→
0·01469	80·703	0·8922	2·3513	2·3160	28·092	27·582	[129·23] [1]	94·51	[34·72]
0·01990	81·661	0·8955	2·3813	2·3239	28·749	27·919	135·38	93·70	41·68
0·02468	82·540	0·8986	2·4030	2·3312	29·267	28·229	135·32	93·25	42·07
0·03212	83·910	0·9035	2·4334	2·3427	30·028	28·716	133·81	92·96	40·85
$P^{\infty}_{A+O} = 44·5$. $\mu = 1·45 \cdot 10^{-18}$.									
3. Triphenylarsin. $t = 17·65°$. Lösungsmittel: Benzol.									
0	78	0·8814	2·2887	2·2887	26·591	26·591	—	—	→
0·01546	81·524	0·8979	2·3394	2·3150	28·025	27·670	119·38	96·43	22·95
0·02175	82·959	0·9046	2·3570	2·3250	28·564	28·097	117·33	95·85	21·48
0·02811	84·410	0·9113	2·3746	2·3345	29·104	28·516	115·99	95·08	20·91
0·03463	85·896	0·9183	2·4013	2·3442	29·782	28·943	118·75	94·53	24·22
$P^{\infty}_{A+O} = 24·35$. $\mu = 1·07 \cdot 10^{-18}$.									
4. Triphenylstibin. $t = 13·75°$. Lösungsmittel: Benzol.									
0	78	0·8860	2·2967	2·2967	26·568	26·568	—	—	→
0·01363	81·722	0·9066	2·3287	2·3238	27·668	27·598	107·31	102·13	5·18
0·01980	83·405	0·9159	2·3426	2·3343	28·155	28·034	106·74	100·67	6·07
0·02681	85·318	0·9265	2·3617	2·3470	28·749	28·335	107·94	99·98	7·96
0·03448	87·414	0·9381	2·3763	2·3600	29·305	29·067	105·97	99·05	6·92
$P^{\infty}_{A+O} = 7·0$. $\mu = 0·57 \cdot 10^{-18}$.									
5. Triphenylwismut. $t = 15·5°$. Lösungsmittel: Benzol.									
0	78	0·8840	2·2930	2·2930	26·577	26·577	—	—	→
0·01084	81·923	0·9109	2·3085	2·3161	27·314	27·424	94·63	104·78	0
0·01588	83·750	0·9234	2·3189	2·3264	27·696	27·805	97·06	103·90	0
0·02185	85·911	0·9383	2·3356	2·3387	28·207	28·252	101·19	103·24	0
0·02726	87·867	0·9517	2·3480	2·3494	28·625	28·645	101·71	102·46	0
$P^{\infty}_{A+O} = 0$. $\mu = 0$.									

[1]) Messfehler!

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
6. Quecksilberdiphenyl. $t = 14·15°$. Lösungsmittel: Benzol.									
0	78	0·8856	2·2958	2·2958	26·569	26·569	—	—	→
0·01386	81·660	0·9169	2·3117	2·3129	27·094	27·112	64·48	65·74	0
0·02035	83·373	0·9316	2·3196	2·3217	27·341	27·372	64·53	66·03	0
0·02695	85·115	0·9465	2·3258	2·3293	27·563	27·613	63·44	65·31	0
0·03453	87·116	0·9636	2·3342	2·3380	27·830	27·885	63·09	64·69	0
$P_{A+O} = 0$. $\mu = 0$.									
7. Quecksilberdiäthyl. $t = 14·7°$. Lösungsmittel: Benzol.									
0	78	0·8849	2·2947	2·2947	26·573	26·573	—	—	→
0·02498	82·497	0·9316	2·3018	2·2969	26·798	26·728	35·58	32·75	2·83
0·05160	87·288	0·9813	2·3082	2·2995	27·010	26·884	35·04	32·60	2·44
$P^{\infty}_{A+O} = 3·19$. $\mu = 0·39 \cdot 10^{-18}$.									

Die photochemische Zerlegung des Phosgendampfes[1].

Von

F. Almasy und Th. Wagner-Jauregg.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 9. 32.)

Durch Messung der photochemischen Zerlegung bei Bestrahlung mit $\lambda < 2750$ Å wurden spektroskopische Feststellungen über die Prädissoziation der Phosgenmolekel[2]) bestätigt. Bei Anregung mit $\lambda = 2750$ bis 3050 Å, d. h. im Spektralgebiet der scharfen Banden, konnte eine merkliche Zerlegung von Phosgendampf und Fluorescenzauslöschung festgestellt werden. Es wurde die Temperaturabhängigkeit des Spektrums und der photochemischen Zersetzung in den angeführten Spektralbereichen untersucht.

I.

Der Phosgendampf besitzt im näheren Ultraviolett ein Absorptionsspektrum, das nach den Messungen von V. Henri und O. R. Howell[2]) etwa 270 Banden aufweist, die zwischen 3050 und 2380 Å verteilt sind (vgl. Fig. 1, *a*). Ein Absorptionskontinuum beginnt bei ungefähr 2700 Å und reicht über die kurzwellige Grenze des Bandensystems hinaus.

Das Spektrum lässt sich nach Henri und Howell in drei Gebiete einteilen. Im Gebiet *a*, das zwischen 3050 und ungefähr 2750 Å liegt, sind die Banden sehr fein und haben an der kurzwelligen Seite scharfe Kanten. Viele dieser Banden bilden Dubletts von ungefähr 1 Å Separierung. Im Gebiet *b*, welches von 2750 bis zu 2380 Å reicht, sind die Banden diffus. Ihre Verschwommenheit nimmt gegen das kurzwellige Ende dieses Gebiets stark zu. Bei 2650 Å ist es nicht mehr möglich, die Dublettkomponenten zu unterscheiden. Der Übergang von den scharfen Banden des Gebiets *a* zu den diffusen Banden des Gebiets *b* erfolgt allmählich, so dass keine scharfe Grenze zwischen den beiden Gebieten existiert. Unterhalb 2380 Å liegt das Gebiet *c* der kontinuierlichen Absorption.

Das Bandensystem *a* entspricht gequantelten Übergängen vom Elektronengrundzustand E_0 zu einem stabilen angeregten Elektronenzustand E'_{st}, während das Kontinuum durch ungequantelte Übergänge vom Grundzustand E_0 in einen instabilen Zustand E'_{inst} entsteht. Bei

[1]) Vorläufige Mitteilung: F. Almasy und Th. Wagner-Jauregg, Naturw. **19**, 270. 1931. [2]) V. Henri und O. R. Howell, Pr. Roy. Soc. (A) **128**, 178. 1930.

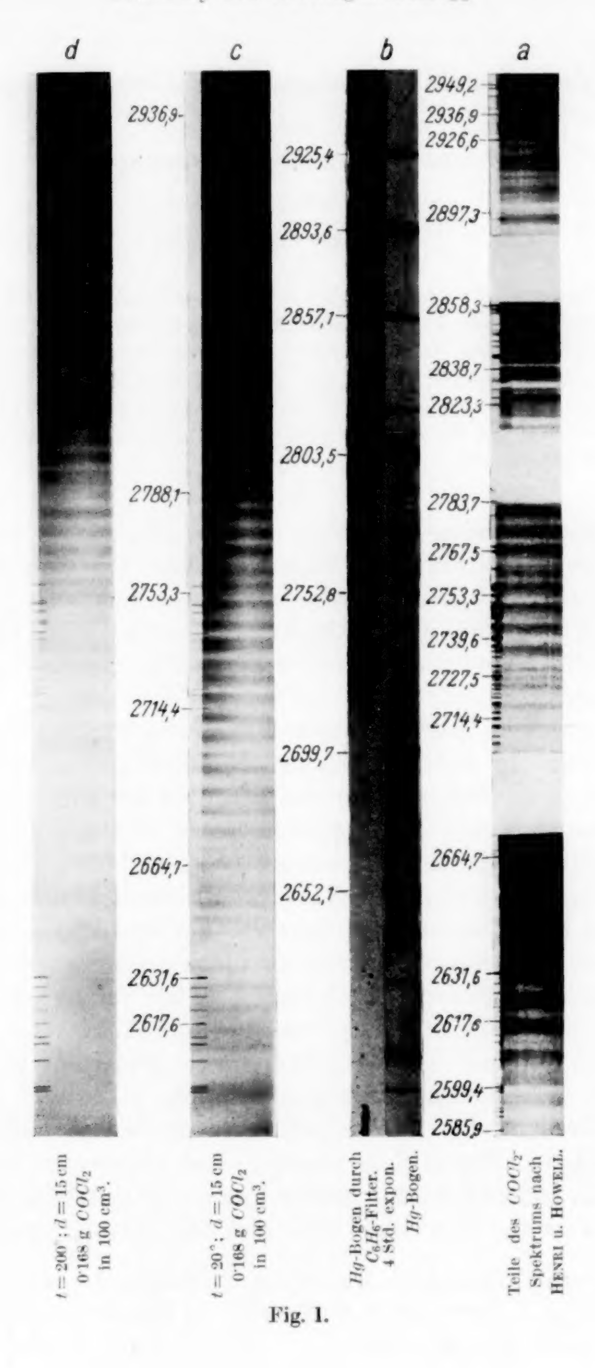

d
c
b
a
2936,9
2788,1
2753,3
2714,4
2664,7
2631,6
2617,6
2925,4
2893,6
2857,1
2803,5
2752,8
2699,7
2652,1
2949,2
2936,9
2926,6
2897,3
2858,3
2838,7
2823,3
2783,7
2767,5
2753,3
2739,6
2727,5
2714,4
2664,7
2631,6
2617,6
2599,4
2585,9
t = 200°; d = 15 cm 0·168 g COCl2 in 100 cm³.
t = 20°; d = 15 cm 0·168 g COCl2 in 100 cm³.
Hg-Bogen durch C6H6-Filter. 4 Std. expon.
Hg-Bogen.
Teile des COCl2-Spektrums nach HENRI u. HOWELL.

Fig. 1.

Absorption von Licht, dessen Wellenlänge zwischen 2750 und 2380 Å liegt (Gebiet *b*), kann die Phosgenmolekel aus E_0 entweder in den Zustand E'_{st} oder in den Zustand E'_{inst} gelangen, da sich hier die zwei Energieintervalle überdecken, innerhalb welcher E'_{st} bzw. E'_{inst} angeregt wird. Es kann nicht entschieden werden, ob E'_{inst} ein instabiler Elektronenzustand der Phosgenmolekel ist (bzw. ein stabiler Elektronenzustand von sehr geringer Dissoziationsenergie), oder ob E'_{inst} einem in relativ geringer Termhöhe oberhalb $v'_i = \frac{1}{2}$ einsetzenden Dissoziationskontinuum des Elektronenzustands E'_{st} entspricht. Die letztere Möglichkeit folgt aus der Annahme des Instabilwerdens mehratomiger Molekeln in gewissen, relativ niedrigen Kombinationsschwingungszuständen.

Die diffusen Banden, welche in diesem Spektralgebiet zu beobachten sind, zeigen das Stattfinden von Prädissoziationsprozessen (V. Henri[1]), K. Bonhoeffer und L. Farkas[2]), J. Franck und H. Sponer[3]), R. de Kronig[4]), G. Herzberg[5]) u. a.) an. Infolge der grossen Wahrscheinlichkeit strahlungsloser Übergänge aus dem stabilen Zustand E'_{st} in den instabilen Zustand E'_{inst} wird die mittlere Lebensdauer der Molekeln im Zustand E'_{st} so stark vermindert, dass eine bedeutende Verbreiterung der Rotationsterme und selbst der Vibrationsterme dieses Zustands zustande kommt.

Diese Deutung des Absorptionsspektrums ermöglicht es vorauszusehen, dass die Bestrahlung von Phosgendampf im Gebiet *c* der kontinuierlichen Absorption sowie im Gebiet *b* der diffusen Banden den Zerfall der absorbierenden Molekeln hervorrufen muss. Die chemische Wirkung der Bestrahlung von Phosgendampf im Gebiet *a* der scharfen Banden lässt sich auf Grund der Untersuchung des Absorptionsspektrums nicht voraussagen.

Die Anregungsprozesse im Gebiet *a* sind durch folgendes Schema darzustellen, falls sie normal ablaufen:

a) $E_0 \rightarrow E'_{st}$ . . . das Gebiet *a* des Bandensystems ist in Absorption zu beobachten.

b) $E'_{st} \rightarrow E_0$ . . . der langwellige Teil des Bandensystems ist in Fluorescenzemission zu beobachten.

[1]) V. Henri, Structure des molécules, Paris 1925. [2]) K. F. Bonhoeffer und L. Farkas, Z. physikal. Ch. **134**, 337. 1928. [3]) J. Franck und H. Sponer, Nachr. Götting. Ges. **1928**, 241. [4]) R. de Kronig, Z. Physik **50**, 347. 1928. **62**, 300. 1930. [5]) G. Herzberg, Z. Physik **61**, 604. 1930. Ergebn. d. exakt. Naturw. 10, 207. 1931.

Die Beobachtung des Bandensystems in Fluorescenzemission würde daher die Feststellung erlauben, dass zumindest ein Teil der absorbierenden Molekeln keinen Zerfall im angeregten Zustand erlitten hat[1]).

Falls es bei Anregung im Gebiet *a* auch bei kleinen Dampfdrucken nicht gelingt, das ultraviolette Bandensystem des Phosgens in Emission zu erhalten, lässt sich daraus schliessen, dass ein grosser Teil der angeregten Molekeln nicht mehr spontan und unmittelbar nach E_0 zurückkehrt. Der Verlust der Anregungsenergie erfolgt in diesem Falle durch Stösse zweiter Art oder — was bei kleinen Dampfdrucken allein in Betracht zu ziehen ist — durch Prädissoziation.

Die Versuche, welche wir zur Aufnahme eines Fluorescenzspektrums des Phosgendampfes anstellten, erbrachten ein negatives Ergebnis. Die Anordnung, welcher wir uns bedienten, hatte sich in einer früheren Arbeit als lichtstark bewährt.

Reinstes Phosgen wurde in ein WOODsches Rohr aus Quarz destilliert und dieses hierauf durch Abschmelzen (unter Ausfrieren des Phosgens mit flüssiger Luft) geschlossen. Durch Kühlung eines Rohransatzes auf $-18°$ bzw. $-80°$ konnte im Innern des WOODschen Rohres ein Dampfdruck von 250 bzw. 2 mm *Hg* eingehalten werden. Der Filtermantel, welcher das Rohr längsseitig umgab, enthielt eine 5%ige Lösung von Benzol in Hexan (vgl. S. 410). Infolge dieser Lichtfilterung absorbierte der Phosgendampf nur im Gebiet *a*, da kurzwelligeres Licht von der Benzollösung nicht durchgelassen wurde. Die Quecksilberlampe, mit welcher das Phosgen beleuchtet wurde, stand ungefähr 4 cm vom WOODschen Rohr entfernt und war von demselben durch eine planparallele Quarzküvette getrennt, durch welche Kühlwasser hindurchströmte. Fig. 1, *a*, *b* und *c* lässt erkennen, welche *Hg*-Linien mit $COCl_2$-Banden koinzidieren. Das aus dem WOODschen Rohr senkrecht zur Einstrahlungsrichtung austretende Licht wurde mit einer Quarzlinse ($f = 16$ cm) auf dem Spalt eines HILGERschen E 2-Quarzspektrographen konzentriert. Die Expositionszeit wurde auf 14 Stunden ausgedehnt und der Spektrographenspalt ziemlich weit (0·10 mm) geöffnet, um auch im Falle geringer Intensität der Fluorescenzemission das Spektrum zu erhalten.

Die Aufnahmen, welche wir erhielten, zeigten nicht die geringste Spur eines Fluorescenzspektrums. Die Fluorescenzauslöschung ist somit praktisch vollständig, und es liess sich erwarten, dass Be-

[1]) Wohl aber kann der Fluorescenzprozess zum Zerfall im Endzustand führen (vgl. F. ALMASY, Naturw. **20**, 296. 1932).

strahlung von Phosgendampf im Gebiet *a* zum Zerfall der absorbierenden Molekeln führt.

Zur Überprüfung der spektrographischen Ergebnisse stellten wir photochemische Versuche an, bei welchen Phosgendampf einerseits im Gebiet *a* und andererseits, unter analogen Bedingungen, in den Gebieten $a+b+c$ bestrahlt wurde. COEHN und BECKER[1]) zeigten, dass Phosgendampf durch Lichtabsorption im kurzwelligen Ultraviolett nach der Gleichung $COCl_2 = CO + Cl_2$ zerfällt. Die quantitative Bestimmung der Phosgenzerlegung bei unseren Versuchen erfolgte durch Messung des CO-Druckes, in einigen Fällen durch gas- bzw. massanalytische Bestimmung des gebildeten Kohlenoxyds und Chlors und des unzersetzten Phosgens. Diese einfache Methode war für die Lösung der gestellten Frage ausreichend; eine weitergehende Verfolgung des Reaktionsverlaufs war nicht beabsichtigt. Unsere Messungen erbrachten den Beweis dafür, dass Phosgendampf nicht nur bei Bestrahlung in den Gebieten *b* und *c*, sondern auch bei Bestrahlung in *a*, dem Gebiet der scharfen Banden, zerfällt.

Methodik der Versuche.

Kahlbaumsches Phosgen wurde durch vier- bis sechsfache fraktionierte Destillation im Hochvakuum gereinigt. Zu den ersten Versuchen wurden Destilliervorrichtungen verwendet, welche gefettete Glashähne enthielten. Nachdem wir im Laufe der Untersuchung den störenden Einfluss des Hahnenfettes erkannt hatten, wurde zum Abfüllen des Phosgens folgende Apparatur verwendet, die keine Hähne enthielt (Fig. 2).

Nach dem Evakuieren auf 10^{-4} mm Hg-Druck wurde bei *a* abgeschmolzen. Die von aussen mittels flüssiger Luft gekühlte Phosgenphiole *b* zertrümmerten wir nun mit Hilfe des elektromagnetisch betätigten Hämmerchens *c*. Nachdem sich nach Entfernung der Kühlung der gewünschte Druck (in unseren Versuchen 300 mm Hg) eingestellt hatte, schmolzen wir die Glaskapillaren bei *e* und hierauf, nach Ausfrieren des Phosgeninhalts in den Reaktionsgefässen *d*, die Quarzkapillaren bei *f* ab.

Zur Bestrahlung wurden Quecksilberdampflampen als Lichtquellen verwendet. Wir benutzten einen kleinen Quarzbrenner von Heraeus von 160 Watt Stromaufnahme und eine grössere, selbstangefertigte Lampe von 350 bis 700 Watt Stromaufnahme. Diese wurde durch Abänderung einer von P. SWINGS[2]) angegebenen Konstruktion erhalten und ist, nebst Filtergefäss, auf Fig. 3 abgebildet.

Zur Filterung des Lichtes benutzten wir eine 0·9 cm dicke Schicht von 5% Benzol in Hexan[3]). Das Benzol (Kahlbaum, für Kryoskopie) wurde durch mehr-

[1]) COEHN und BECKER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 130. 1910. Siehe auch D. BERTHELOT und H. GAUDECHON, C. r. **156**, 1145. 1913. [2]) P. SWINGS, Z. Physik 61, 681. 1930. [3]) Bei sehr langer Benutzung dieser Filterflüssigkeit beschlägt sich die Innenwand des Filtergefässes mit einer dünnen Schicht eines festen Stoffes; auch bei der Bestrahlung von Benzoldampf tritt ein ähnlicher Wandbeschlag auf.

faches Ausfrieren und darauffolgende fraktionierte Destillation gereinigt. Die Reinigung des Hexans (Kahlbaum, Normalhexan aus Petrol) erfolgte nach der von Henri und Castille[1]) angegebenen Methode. Dieses Lichtfilter absorbiert das kurz-

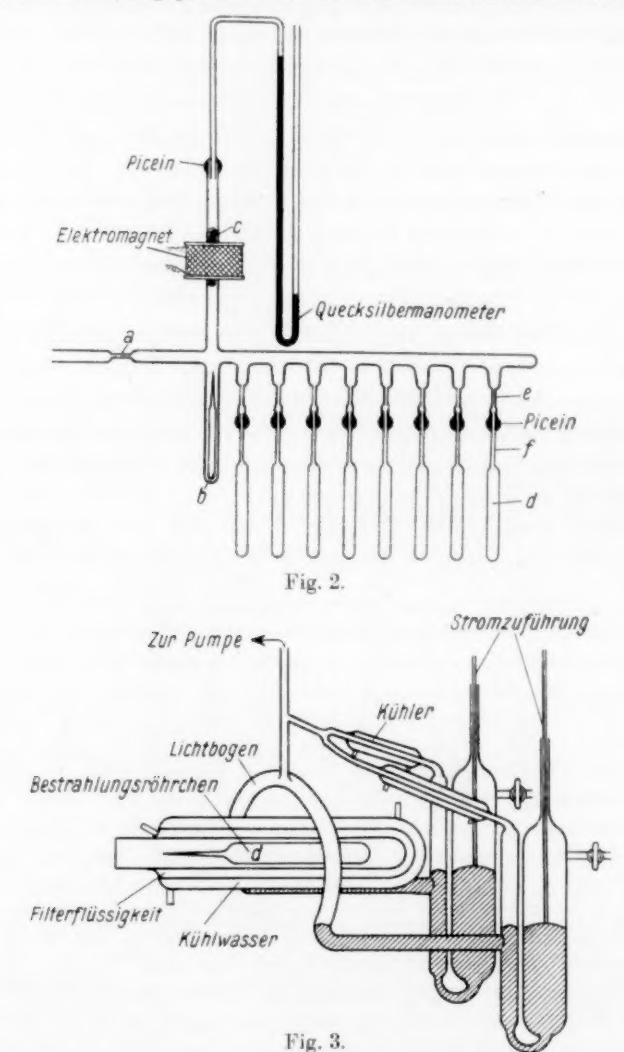


Fig. 2.

Fig. 3.

wellige ultraviolette Licht mit scharfer Grenze bei 2720 Å (Fig. 1 b). Es wurden auch Filter mit 15% Benzol in Hexan ($d = 0{\cdot}9$ cm) und solche mit 5% Toluol in Hexan ($d = 0{\cdot}9$ cm) versuchsweise angewendet, deren Absorptionsgrenze etwa 60 Å lang-

[1]) Henri und Castille, Bl. Soc. chim. Biol. **6**, 229. 1924.

welliger liegt, als die des 5 % igen Benzolfilters. Doch waren die Ergebnisse die gleichen wie bei Bestrahlung mit letzterem Filter.

Bei einigen Versuchen wurde folgendem Umstand Rechnung getragen: Das Chlor, welches im Innern der Reaktionsgefässe infolge des Phosgenzerfalls entsteht, absorbiert Licht in einem grossen Bereich des Quecksilberbogenspektrums. Wir hielten es für nötig zu prüfen, ob dadurch die Umsätze bei der photochemischen Zersetzung des Phosgens beeinflusst würden. Beispielsweise war es denkbar, dass infolge der Lichtabsorption des Chlors Sekundärreaktionen in der Art der von M. Bodenstein und seiner Schule[1]) eingehend untersuchten sensibilisierten Phosgensynthese eintreten könnten, die das Ergebnis des primären Zerfalls zum Teil rückgängig machen würden. Unter Berücksichtigung dieses Umstands wurde in zwei Versuchen ausser dem Benzol- und Hexanfilter noch ein Chlorfilter verwendet. Dieses enthielt Chlorgas von 730 mm *Hg*-Druck in einer Schichtdicke von 0·9 cm. Dieses Filter lässt ungefähr folgenden prozentualen Anteil *T* des Lichtes hindurch[2]):

λ in Å	*T* in Proz.	λ in Å	*T* in Proz.
2232	28	2752	34
2378	33	2894	13
2482	42	2967	6
2576	45	3024	2
2653	40	—	—

Die Durchlässigkeit des Chlorfilters unterhalb 2232 Å wurde bisher nicht bestimmt; doch verläuft die Kurve der Lichtdurchlässigkeit wahrscheinlich bis 2000 Å ziemlich flach. Unterhalb 2000 Å wirkt bereits das Hexan als Lichtfilter. Bei den Chlorfilterversuchen wurde der kleine Heraeus-Brenner als Lichtquelle verwendet und eine planparallele wasserdurchströmte Quarzküvette zur Kühlung des Filtergefässes vor dem Brenner aufgestellt.

Die Bestrahlungsdauer variierten wir anfänglich innerhalb weiter Grenzen, um für die Hauptversuche die günstigsten Bedingungen zu ermitteln. Die Bestrahlungsdauer von 5 Stunden erwies sich als gut geeignet, weil bei Absorption des Phosgendampfes im Gebiet *a* der Umsatz innerhalb 5 Stunden genügend gross war, um eine genaue Messung zu ermöglichen und weil bei Absorption in allen drei Gebieten $a+b+c$ der Umsatz in diesem Zeitraum derartig war, dass der *CO*-Druck noch dem Messbereich unseres Mc Leod-Apparats entsprach.

Zur Messung des Betrags der Phosgenzerlegung wurden folgende zwei Methoden angewendet:

a) Mittels Druckmessung: Wir froren im Bestrahlungsgefäss das Phosgen und das Chlor durch Kühlung mit flüssiger Luft aus[3]), wonach nur Kohlenoxyd im gasförmigen Zustand verblieb, dessen Druck in der auf Fig. 4 abgebildeten

[1]) Z. physikal. Ch. **110**, 339. 1924. **129**, 241. 1927. **130**, 422. 1927. **131**, 153. 1927. (B) **3**, 459. 1929. Siehe auch F. Weigert, Ann. Physik (4) **24**, 243. 1907. [2]) D. S. Villars, J. Am. chem. Soc. **48**, 1874. 1926; ferner H. v. Halban und K. Siedentopf, Z. physikal. Ch. **103**, 71. 1923. [3]) Der Dampfdruck des Phosgens bei —180° wurde zu $<$ 0·001 mm *Hg* bestimmt; der des Chlors ist bei —180° kleiner als 0·0015 mm *Hg*. Vgl. Henglein, v. Rosenberg und Muchlinski, Z. Physik **11**, 1. 1922.

Apparatur gemessen wurde. Aus dem CO-Druck, der sich im ganzen System einstellte, wurde unter Berücksichtigung des Expansionsverhältnisses und des anfänglichen Phosgendruckes im Reaktionsgefäss der Betrag der Phosgenzerlegung berechnet.

Ein anderes McLeod-Manometer, das dem von M. de Hemptinne[1]) beschriebenen nachgebildet war, benutzten wir, wenn nach der Druckmessung das Kohlenoxyd auf mikrogasanalytischem Wege identifiziert werden sollte. Die Messkapillare dieses Manometers endigte in einem kapillaren Zweiwegehahn. Dieser gestattete einerseits Kommunikation mit dem Bestrahlungsgefäss herzustellen, andererseits ermöglichte er die Überführung des Kohlenoxyds in einen Mikrogasrezipienten. Die weitere analytische Untersuchung des Gases erfolgte nach der von Christiansen[2]) angegebenen Mikromethode.

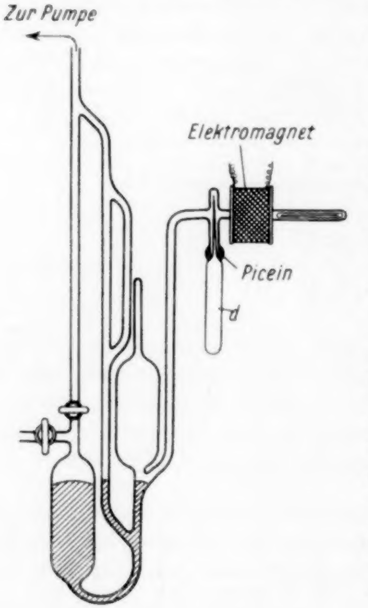


Fig. 4.

Von den zwei Manometern gab das erstere bei mehrfacher Wiederholung derselben Messung besser reproduzierbare Werte als das letztere. Wir führen dies auf die Vermeidung von Glashähnen im Expansionsraum des Manometers (Fig. 4) zurück. Der Phosgendampf löst sich offenbar auch bei ganz geringen Drucken im Hahnenfett, wobei Zersetzung unter Freimachung gasförmiger Produkte stattfindet. Es nimmt daher der Druck bei längerem Stehenlassen eines Messversuchs allmählich zu. Das Manometer mit Hähnen ergab deshalb auch während längerer Zeit keine brauchbaren Messungen, als einmal durch Versehen eine kleine Menge von Phosgendampf in das Manometerinnere gedrungen war. Erst durch tagelanges Evakuieren konnte der im Hahnenfett zurückgehaltene Phosgendampf entfernt werden.

b) Bei der zweiten Methode, welche wir zur Messung des Betrags der Phosgenzerlegung benutzten, wurde eine Bestimmung von Chlor, Kohlenoxyd und Phosgen in einem chemischen Analysengange durchgeführt. Diese Methode konnte nur bei Versuchen ohne Benzolfilterung angewandt werden, weil nur hier die Umsätze so gross waren, dass die Messungen mit genügender Genauigkeit durchgeführt werden konnten. Die Reaktionsgefässe *A* (Fig. 5) waren zu diesen Versuchen an beiden Enden zu dünnwandigen Kapillaren ausgezogen. Zur Analyse wurden bei *a* und *b* Gummischläuche über die Kapillaransätze übergestülpt. Der Apparat war luftblasenfrei von *c* bis *b* mit 5%iger KJ-Lösung und von *a* bis *c* mit Wasser gefüllt. Die Flüssigkeiten wurden durch Auskochen im Vakuum möglichst von der gelösten Luft befreit. Die Gaspipette *B* enthielt Lauge zur Absorption der Kohlensäure. Wenn man bei *b* durch Drücken des Schlauches die Spitze des Kapillarröhrchens

[1]) M. de Hemptinne, J. Physique Rad. (6) **9**, 360. 1928. [2]) Christiansen, J. Am. chem. Soc. **47**, 109. 1925.

abbrach, drang die KJ-Lösung in A ein, wo die dem Chlor entsprechende Jodmenge in Freiheit gesetzt und das unzersetzte Phosgen zu CO_2 und HCl hydrolysiert wurde[1]); bei a sammelte sich das Kohlenoxyd in einer Blase, die noch etwas CO_2 enthielt. Nach Abbrechen der Spitze bei A konnte mit Hilfe der Niveaugefässe C und E die Gasblase in die Gasbürette F überführt und, nach Anbringen der Gaspipette G bei e, gasanalytisch untersucht werden. Jod und HCl wurden massanalytisch bestimmt.

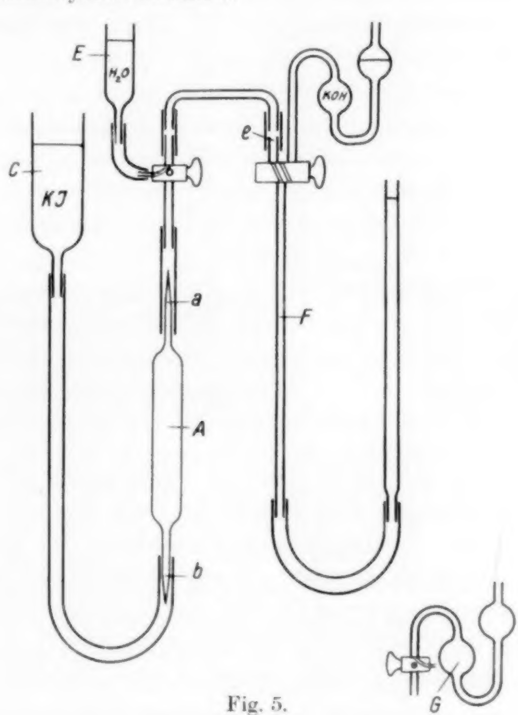


Fig. 5.

Versuchsergebnisse.

Die ersten Versuche (Nr. 11 bis 16) zeigten bereits, trotz grosser Schwankungen der Umsätze, dass eine Zerlegung des Phosgens eintritt, wenn man mit Licht bestrahlt, welches nur im Gebiet a absorbiert wird. Mit Hilfe der oben beschriebenen hahnlosen Destillier- und Messapparatur erhielten wir bedeutend besser reproduzierbare Werte. Tabelle 1 gibt die Versuche wieder.

[1]) Die Reaktion von Phosgen mit Kaliumjodid nach der Gleichung: $COCl_2 + 2KJ = 2KCl + CO + J_2$ verläuft erst bei erhöhter Temperatur und in konzentrierter Kaliumjodidlösung mit messbarer Geschwindigkeit (M. Délepine, Bl. Soc. chim. France (4) **27**, 283. 1920).

Tabelle 1. Volumen des Reaktionsgefässes: 9·7 cm³. Druck des Phosgendampfes: 300 mm *Hg*. Temperatur des Phosgendampfes: 18°. Dauer der Bestrahlung: 5 Stunden.

Versuch Nr.	Lichtfilterung	$COCl_2$-Zerfall in Prozenten	Bemerkungen
1	5% Benzol in Hexan	1·4	Dest.-App. ohne Hähne
2	5% „ „ „	1·3	„ „ „
3	5% „ „ „	1·8	„ „ „
4	5% „ „ „	1·5	„ „ „
5	5% „ „ „	1·8	„ „ „
6	15% „ „ „	1·4	„ „ „
7	5% Toluol „ „	1·4	„ „ „
8	Hexan	8·3	„ „ „
9	„	8·7	„ „ „
10	„	7·3	„ „ „
11	5% Benzol in Hexan	1·7	„ mit Hähnen
12	5% „ „ „	2·9	„ „ „
13	5% „ „ „	0·7	„ „ „
14	5% „ „ „	0·9	„ „ „
15	Hexan	11·3	„ „ „
16	„	5·9	„ „ „

Es ist daraus ersichtlich, dass bei Vermeidung einer Berührung des Phosgendampfes mit Hahnenfett die verschiedenen Ansätze eine recht befriedigende Übereinstimmung ergaben. Im Mittel trat bei diesen Versuchen durch Bestrahlung mit Benzolfilter eine Zersetzung von 1·5%, bei Belichtung mit Hexan im Filtergefäss eine solche von 8·1% auf. Es wurde also bei Absorption im Gebiet $a+b+c$ durchschnittlich 5·4mal mehr Phosgen zerlegt, als bei Absorption in a allein.

In zwei Versuchen, wo neben dem Benzol- bzw. Hexanfilter noch ein Chlorfilter verwendet wurde, betrug der Quotient aus den Umsätzen in beiden Gebieten ($a : a+b+c$) 1 : 8·7, war also grössenordnungsmässig der gleiche wie bei den Bestrahlungen ohne Chlorfilter. Die zahlenmässige Verschiebung des Umsatzquotienten gegenüber den Versuchen ohne Chlorfilter ist nach den Absorptionseigenschaften des Chlorfilters (S. 411) erklärlich. Demnach dürfte eine wesentliche Verschiebung des primären Zerfalls durch Sekundärreaktionen infolge Lichtabsorption des bei der Zersetzung entstandenen Chlors, in den Versuchen der Tabelle 1 nicht stattgefunden haben. Es wurden auch einige Bestrahlungen im Glasgefäss vorgenommen, wobei das Phosgen vollkommen unzersetzt blieb.

Diskussion der Ergebnisse.

Drei Arten photochemischer Primärprozesse kommen zur Deutung der beobachteten Phosgenzerlegung in Betracht:

1. Direkter Zerfall durch den Absorptionsvorgang. Der Endzustand der Absorptionsprozesse ist ein instabiler Zustand E'_{inst} der Molekel; das Absorptionsspektrum ist kontinuierlich. Das Gebiet *c* des Phosgenspektrums entspricht diesem Falle. Es ist möglich, dass sich im Spektrum ein kontinuierlicher Untergrund über die Gebiete *b* und *a* erstreckt, wodurch zum mindesten ein Teil des Zerfalls, der in diesen Gebieten beobachtet wurde, bedingt sein könnte.

2. Zerfall durch Prädissoziation. Der Endzustand der Absorptionsprozesse ist ein stabiler Elektronenzustand E'_{st}, aus welchem die Molekeln strahlungslos in einen instabilen Zustand E'_{inst} übergehen. Unterschreitet die Lebensdauer der Molekeln in E'_{st} den Wert von 10^{-12} Sekunden in stärkerem Masse, dann erscheinen die Banden sehr diffus und es kann selbst die Vibrationsquantelung verschwinden, wenn die Lebensdauer mit der Schwingungsdauer der Molekeln (bei mehratomigen Molekeln liegt dieselbe zwischen ungefähr 10^{-12} und 10^{-14} Sekunden) vergleichbar wird. Die Banden sind dann so stark verbreitert, dass sie nicht mehr separiert erscheinen, sie überdecken sich gegenseitig und verschwimmen ineinander.

Im Phosgenspektrum beobachtet man die letztere Erscheinung im kurzwelligen und mittleren Teil des Gebiets *b* in starkem Masse. Die Banden im langwelligen Teil des Gebiets *b* sind weniger diffus und bilden einen allmählichen Übergang zu den scharfkantigen Banden, welche im Gebiet *a* zu beobachten sind.

Die Wahrscheinlichkeit strahlungsloser Übergänge $E'_{st} \rightarrow E'_{inst}$ ist demnach für die höheren Schwingungsterme von E'_{st} sehr gross. Aber auch für die niedrigeren Terme von E'_{st} bleibt, wie die Fluorescenzauslöschung und die photochemische Zerlegung im Gebiet *a* zeigt, die Übergangswahrscheinlichkeit nach E'_{inst} noch gross, im Verhältnis zur Wahrscheinlichkeit der Übergänge $E'_{st} \rightarrow E_0$.

Das allmähliche Einsetzen der Phosgenprädissoziation findet eine plausible Erklärung durch die von J. Franck, H. Sponer und E. Teller[1]) vor kurzem veröffentlichten interessanten Überlegungen über die Prädissoziation mehratomiger Molekeln.

3. Zerfall durch Stösse zweiter Art. Der Endzustand der Absorptionsprozesse ist stabil. Bei den Stössen der angeregten Molekeln mit Molekeln, die sich im Elektronengrundzustand befinden, können die ersteren ihre Anregungsenergie durch einen (oft unscharfen) Resonanzvorgang an die letzteren abgeben. Falls der resultierende

[1]) J. Franck, H. Sponer und E. Teller, Z. physikal. Ch. (B) **18**, 88. 1932.

Energieinhalt der gestossenen Molekel die Anregungsenergie eines Dissoziationskontinuums erreicht, kann auch Zerfall eintreten.

Wir führen zwei Gründe an, die dafür sprechen, dass die beobachtete Phosgenzerlegung im Gebiet *a* durch Prädissoziation und nicht durch Stösse zweiter Art hervorgerufen wird.

a) Die bei grossem (250 mm *Hg*) wie bei kleinem (2 mm *Hg*) Dampfdruck gleicherweise beobachtete Fluorescenzauslöschung im Phosgendampf spricht für eine spontane Abkürzung der normalen Lebensdauer in E'_{st}.

b) Die Phosgenzerlegung durch Lichtabsorption im Gebiet *a* zeigt zwischen 15° und 165° keine Temperaturabhängigkeit[1]), während ein Zerfall durch Stösse zweiter Art eine Druck- und Temperaturabhängigkeit erwarten lässt.

Dennoch erscheint es nicht ausgeschlossen[2]), dass ein Teil des Zerfalls im Gebiet *a* durch Stossprozesse ausgelöst wird.

Unabhängig vom Zerfallsmechanismus gestatten unsere Versuche die Aussage, dass zur photochemischen Zerlegung der Phosgenmolekel eine Energiemenge von höchstens 100 kcal (∼ 2800 Å) erforderlich ist.

Für den primären Zerfall des Phosgens infolge Ultraviolettabsorption müssen folgende Gleichungen in Betracht gezogen werden:

$$COCl_2 = CO + Cl_2 - 26 \text{ kcal}^{3)}, \quad \text{(I)}$$
$$COCl_2 = COCl + Cl - 75 \text{ kcal}^{4)}, \quad \text{(II)}$$
$$COCl_2 = CO + Cl + Cl - 84 \text{ kcal}. \quad \text{(III)}$$

Dazu ist zu bemerken, dass die bei der Lichtabsorption aufgenommene Energie im gesamten Absorptionsgebiet ausreicht, um eine Zersetzung entsprechend Gleichung (III) zu ermöglichen. Bei einer primären Zersetzung nach Gleichung (II) wäre als Nebenreaktion die Bildung von Oxalsäurechlorid, dem Dimerisationsprodukt des Radikals *COCl* zu erwarten, vorausgesetzt, dass das Oxalsäurechlorid unter den Reaktionsbedingungen wenigstens teilweise beständig ist. Das hätte zur Folge, dass Chlor und Kohlenoxyd nicht mehr in äquimolaren Mengen aufträten, sondern dass ersteres im Überschuss entstünde. Wir fanden in den Versuchen, wo wir Chlor und Kohlenoxyd nebeneinander bestimmten, tatsächlich meistens ein wenig (maximal 10%) mehr Chlor, als nach der Gleichung $COCl_2 = CO + Cl_2$ zu erwarten war; doch lagen die beobachteten Differenzen innerhalb der Fehlergrenzen unserer Methode, so dass wir nicht angeben können, ob dieser Beobachtung eine reale Bedeutung zukommt.

Die photochemische Zersetzung von Molekeln, die Prädissoziationsspektren zeigen, wurde bisher nur in wenigen Fällen untersucht. Die erste Arbeit dieser Art lieferte M. de Hemptinne[5]), welcher die Prädissoziation der Benzaldehydmolekel

[1]) Vgl. den Teil II dieser Arbeit S. 417. [2]) Siehe R. Mecke, Physikal. Z. **33**, 9. 1932. [3]) M. Bodenstein und Plaut, Z. physikal. Ch. **110**, 399. 1924. [4]) M. Bodenstein, Z. Elektrochem. **36**, 611. 1930. [5]) M. de Hemptinne, J. Physique Rad. (6) **9**, 357. 1928.

im zweiten angeregten Elektronenzustand chemisch nachwies und den Beweis für die photochemische Unwirksamkeit (in bezug auf die Zerfallsreaktion) des im Gebiet der scharfen Banden absorbierten Lichtes erbrachte. Die Prädissoziation der Benzaldehydmolekel im ersten angeregten Elektronenzustand wurde von F. ALMASY[1]) untersucht. Es wurden analoge Verhältnisse wie die von DE HEMPTINNE im zweiten Anregungszustand festgestellten beobachtet. J. SMITH[1]) konnte im Falle der Acetaldehydmolekel ebenfalls das gleiche Verhalten beobachten. Die drei angeführten Arbeiten gingen aus dem Züricher Institut von V. HENRI hervor. Bei Inangriffnahme vorliegender Untersuchung erschienen die Arbeiten von R. G. W. NORRISH[2]), der mit ausgezeichneten Hilfsmitteln die photochemische Zerlegung der Stickstoffdioxydmolekel untersuchte. Die von diesem Forscher durchgeführte Bestimmung der Quantenausbeute der photochemischen Zerlegung als Funktion der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes lieferte ein exaktes Mass für die Unschärfe der Prädissoziationsgrenze. Beim Formaldehyd erfolgt nach den Messungen von R. G. W. NORRISH und F. W. KIRKBRIDE[3]) die Zersetzung im Gebiet der diffusen Banden mit gleicher Quantenausbeute (~ 1) wie im Gebiet der scharfen Banden. Die beiden Autoren führen die Zersetzung im Absorptionsgebiet der scharfen Banden auf Stossreaktionen zurück. Bei der Untersuchung der photochemischen Zersetzung des $NOCl$ gelangte G. B. KISTIAKOWSKY[4]) zu ähnlichen Schlüssen. Als Stossreaktion wurde auch die im Gebiet der scharfen Banden beobachtete photochemische Zersetzung des Chlordioxyds formuliert[5]).

II. Einfluss der Temperatur auf das Absorptionsspektrum und auf die photochemische Zerlegung des Phosgens.

Das Absorptionsspektrum des Phosgendampfes verändert sich in starkem Masse, wenn die Dampftemperatur (bei konstanter Dampfdichte) von 20° auf 150° bis 200° erhöht wird. Wie Fig. 1, *c* und *d* zeigt, werden die Banden des Gebiets *a* infolge der Temperaturerhöhung diffuser und ausserdem überlagert sich vom Ultraviolett her ein breites Gebiet kontinuierlicher Absorption über das Bandensystem. Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich daher die Grenze der diffusen Banden und die Grenze der kontinuierlichen Absorption (welche sehr unscharf wird) stark nach Rot. Beim Abkühlen auf 20° erhält man wieder das ursprüngliche Spektrum. Dieses Verhalten zeigt der Phosgendampf nicht allein, sondern es wurde von HENRI und Mitarbeitern[6]) bei einer Reihe organischer Molekeln beobachtet.

Wir versuchten dieses Ergebnis über das spektrographische Verhalten des Phosgendampfes bei erhöhter Temperatur durch photo-

[1]) Noch nicht veröffentlicht. [2]) R. G. W. NORRISH, J. chem. Soc. London **1929**, 1158, 1604, 1611. [3]) R. G. W. NORRISH und F. W. KIRKBRIDE, J. chem. Soc. London **1932**, 1518. Trans. Farad. Soc. **27**, 404. 1931. [4]) G. B. KISTIAKOWSKY, J. Am. chem. Soc. **52**, 102. 1930. [5]) W. FINKELNBURG und H.-J. SCHUHMACHER, Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 714. 1931. [6]) HENRI und Mitarbeiter, Trans. Farad. Soc. **25**, 765. 1929.

chemische Versuche zu ergänzen in der Art, wie es DE HEMPTINNE[1]) bei der Untersuchung des Benzaldehyds getan hat. Phosgendampf wurde unter analogen Bedingungen bei Zimmertemperatur und bei 165° bestrahlt, wobei der Betrag der Dunkelreaktion durch Kontrollversuche festgestellt wurde. Die Bestrahlung erfolgte einerseits unter Filterung des Quecksilberbogenlichtes mit dem Benzolfilter (vgl. S. 410) oder mit Chlorfilter plus Benzolfilter und andererseits unter Filterung mit Chlor plus Hexan oder mit Chlor allein.

Das Reaktionsgefäss wurde in einem elektrisch heizbaren, dickwandigen Bronzekasten eingeschlossen, der mit einem Fenster aus Bergkristall (im Format von 2 × 11 cm) versehen war. Als Lichtquelle diente ein kleiner Heraeus-Brenner. Das Chlorfilter umgab das Reaktionsgefäss als Mantel, während eine flache Quarzküvette, die vor dem Ofenfenster aufgestellt und durch fliessendes Wasser gekühlt wurde, die Benzollösung (bzw. das Hexan) enthielt. Wie die Versuche zeigten, ist der Temperatureinfluss auf die Lichtabsorption des Chlorfilters zu vernachlässigen, so dass es nicht nötig war, auch dieses Filter vor dem Ofen anzubringen. Die Bestrahlungsdauer wurde bei diesen Versuchen, gemäss der geringen Lichtstärke der Anordnung, bis auf 26 Stunden ausgedehnt. Die weitere Arbeitsweise war dieselbe, wie bei den Versuchen, die bei Zimmertemperatur angestellt wurden. Das Phosgen für diese Versuche wurde in der hahnlosen Apparatur destilliert.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2[2]). Volumen des Reaktionsgefässes: 9·6 cm³ bei Versuch Nr. 20 bis 26; 15 cm³ bei Versuch Nr. 17 bis 19. Druck des Phosgendampfes: 300 mm *Hg*.

Versuch Nr	Lichtfilterung	Temp. ° C	Bestrahlungsdauer in Std.	$COCl_2$-Zerfall in Prozenten
17	5% Benzol in Hexan	20	24	0·10
18	5% „ „ „	160	24	0·12
19	Dunkelversuch	160	24	0·02
20	5% Benzol in Hexan + Cl_2	20	26	0·25
21	5% „ „ „ + Cl_2	164	26	0·25
22	Dunkelversuch	164	26	0·04
23	Chlor + Hexan	20	5	0·43
24	„ + „	164	5	0·76
25	Chlor	20	5	0·75
26	„	164	5	1·22

[1]) M. DE HEMPTINNE, loc. cit. [2]) Die Versuche sind zu vier Gruppen von drei bzw. zwei Einzelversuchen zusammengefasst. Innerhalb der einzelnen Gruppen waren die Versuchsbedingungen (Entfernung von der Lichtquelle usw.) die gleichen.

Wie die Tabelle zeigt, ist der Temperaturkoeffizient der Phosgenzerlegung zwischen 20° und 165° bei Bestrahlung im Gebiet a ungefähr 1 (Versuch Nr. 17 bis 19 und 20 bis 22); bei Bestrahlung in $a+b+c$ (Versuch Nr. 23, 24 und 25, 26) beträgt der Temperaturkoeffizient im selben Temperaturbereich etwa 1·8.

Der Temperatureinfluss auf die Spektren mehratomiger Molekeln, welcher lange Zeit nicht befriedigend zu erklären war, fand in der oben erwähnten Arbeit von FRANCK, SPONER und TELLER[1]) ebenfalls eine plausible Deutung.

Wir danken Herrn Prof. V. HENRI für die Anregung zu dieser Arbeit und das rege Interesse mit dem er ihren Fortgang verfolgte. Die Experimente wurden im Wintersemester 1929 bis 1930 ausgeführt.

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 415.

Zürich, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
Heidelberg, Kaiser Wilhelm-Institut f. medizin. Forsch., Institut f. Chemie.

Aktive Oxyde. LVII[1]).

Die Geschwindigkeit des Zerfalls von Zinkoxalat in Zinkoxyd, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd.

Von

Gustav F. Hüttig und **Edelbert Lehmann.**

(Eingegangen am 28. 10. 32.)

Es werden die Zerfallsgeschwindigkeiten des Zinkoxalats bei 405°, 360° und 325° mit und ohne Entfernung der über dem Bodenkörper entstehenden Gase gemessen. Ähnlich wie bei dem Zinkcarbonat lässt sich für die im Vakuum ausgeführten Versuche die Zerfallsgeschwindigkeit durch eine Beziehung $\frac{dn}{dt} = k \cdot n^{2/3}$ wiedergeben. Es wird der Einfluss eines Zusatzes von Chromoxyd zu dem Bodenkörper, ferner eines konstanten Partialdampfdruckes von Methanol und schliesslich der Entfernung des Kohlendioxyds aus der Gasphase untersucht und diskutiert.

1. Fragestellung, Ausgangsmaterial und Versuchsanordnungen.

Wir haben vor kurzer Zeit unsere Beobachtungen über die Zerfallsgeschwindigkeit von Zinkcarbonat mitgeteilt[2]). Von den gleichen Gesichtspunkten geleitet waren unsere Untersuchungen über die Zerfallsgeschwindigkeit des Zinkoxalats, über deren Ergebnisse nachfolgend berichtet wird. Auch die Versuchsanordnungen waren die gleichen, ebenso soll die frühere Bezeichnungsweise beibehalten und hier als bekannt vorausgesetzt werden. Einige Versuchsreihen wurden diesmal so ausgeführt, dass über dem Bodenkörper dauernd ein konstanter Partialdampfdruck von Methanol = 29·6 mm lagerte. Dies wurde so erreicht, dass die Versuchsanordnung mit einem Gefäss in Verbindung stand, in welchem flüssiges Methanol bei 0° gehalten wurde. In ähnlicher Weise wurde bei denjenigen Versuchsreihen, bei denen der Partialdampfdruck des Kohlendioxyds praktisch auf den Wert Null gehalten werden sollte, die sofortige Sorption des durch

---

[1]) LVI. Mitteilung: G. F. Hüttig und A. Meller, vorgetragen auf dem XII. Kongress der Société de Chimie industrielle zu Prag im September 1932; derzeit im Druck befindlich. [2]) LIV. Mitteilung: G. F. Hüttig, A. Meller und E. Lehmann, Z. physikal. Chem. (B) **19**, 1. 1932.

thermische Dissoziation entstandenen Kohlendioxyds durch festes gepulvertes Ätznatron bewerkstelligt.

Als Ausgangsmaterial diente ein Zinkoxalat, welches durch Entwässerung des Zinkoxalatdihydrats entstanden war und zu Beginn der Versuche die Zusammensetzung $ZnC_2O_4 . 0·068\ H_2O$ hatte[1]). Das Präparat ist identisch mit demjenigen, an welchem unsere Sorptionsversuche mit Methanoldampf ausgeführt wurden[2]). Die Ergebnisse der dispersoid-analytischen Untersuchungen, welche sowohl an dem Ausgangspräparat, als auch den teilweisen und vollständigen Zersetzungsprodukten durchgeführt wurden, sind bereits früher[3]) mitgeteilt worden.

Jede Versuchsreihe wurde zweimal ausgeführt. Die Ergebnisse stimmten untereinander (mit Ausnahme der Versuchsreihe 4) immer auf das beste überein.

2. Die Versuchsergebnisse

sind in den Tabellen 1 und 2 wiedergegeben. Es bedeutet n die Anzahl Mole $C_2O_3 (= CO + CO_2)$, welche in dem Bodenkörper zur Zeit τ (Sekunden) auf je 1 Mol Gesamt-ZnO enthalten sind; es bedeutet ferner $\frac{dn}{d\tau}$ die „Zersetzungsgeschwindigkeit", d. h. die Anzahl Mole ZnC_2O_4, welche in einer Sekunde zerfallen, wenn im Bodenkörper noch n Mole C_2O_3 enthalten sind. Es bedeutet schliesslich für die ohne gleichzeitiges Evakuieren ausgeführten Versuche p (Millimeter) die jeweils über dem Bodenkörper lastende Summe der Partialdrucke von $CO + CO_2$.

Die Grösse der Einwaage lag bei allen Versuchen zwischen 0·0130 und 0·0132 Molen ZnC_2O_4. Die im Vakuum ausgeführten Versuche sind in der Anordnung Ia[4]) ausgeführt worden; vor dem jedesmaligen Evakuieren liessen wir den Gesamtdruck des Gases auf 20·0 mm ansteigen; die Volumina der beiden symmetrisch angeordneten Gefässe betrugen 145·6 bzw. 143·0 cm³. — Die Versuche ohne Evakuieren wurden in der Anordnung II durchgeführt; das Tensimetervolumen betrug hier 797·9 cm³.

---

[1]) Die Einzelheiten der Herstellungsvorschrift sind bei E. ROSENKRANZ (Z. physikal. Ch. (B) **14**, 409f. 1931) mitgeteilt. [2]) Vgl. Anm. 1, S. 420. [3]) G. F. HÜTTIG und TH. MEYER, Z. anorg. Ch. **207**, 234 bis 241. 1932. [4]) Vgl. G. F. HÜTTIG, A. MELLER und E. LEHMANN, loc. cit., S. 4. Ferner auch CH. SLONIM, Z. Elektrochem. **36**, 444, Fig. 1. 1930.

Tabelle 1.

Versuchsreihen, bei denen weder systemfremde Bestandteile, noch Gassorptionsmittel zugegen waren.

Nr. der Versuchsreihe		Bezeichnung der Versuchsanordnung	$n =$	0·9	0·8	0·7	0·6	0·5	0·4	0·3	0·2	0·1	Das Maximum für $dn/d\tau \cdot 10^5$ betrug	und lag bei $n =$
1	$t = 405°$	I a	$\tau =$	441	593	728	854	1005	1166	1355	1586	1999	79·6	0·7
			$dn/d\tau \cdot 10^5$ (beob.) =	23·2	68·9	79·6	77·0	65·8	61·7	51·2	41·3	26·2		
			$dn/d\tau \cdot 10^5$ (ber.) =	(103·9)	(96·0)	(88·0)	79·4	69·9	60·6	50·1	38·2	24·2		
2		II	$\tau =$	497	645	804	984	1180	1402	1649	1910	2362		
			$p =$	23·4	46·9	70·3	93·5	117	140	163	185	209		
			$dn/d\tau \cdot 10^5$ (beob.) =	52·6	71·4	61·7	54·9	49·1	43·8	39·6	34·2	17·4	71·4	0·8
3	$t = 360°$	I a	$\tau =$	1549	2571	3276	3917	4660	5507	6507	7958	11351	15·2	0·6
			$dn/d\tau \cdot 10^5$ (beob.) =	6·53	9·93	14·4	15·2	13·0	11·1	9·17	6·58	2·02		
			$dn/d\tau \cdot 10^5$ (ber.) =	(19·2)	(17·7)	(16·2)	14·6	13·0	11·1	9·2	7·05	(4·45)		
4		II	$\tau =$	1638	2755	3760	4819	5967	7337	8935	10662	13038		
			$p =$	23·4	46·9	70·3	93·5	117	140	163	185	209		
			$dn/d\tau \cdot 10^5$ (beob.) =	7·12	9·91	9·71	9·62	8·34	7·12	6·24	5·73	3·84	9·91	0·8
5	$t = 325°$	I a	$\tau =$	4366	9731	16400							1·98	0·9
			$dn/d\tau \cdot 10^5$ (beob.) =	1·98	1·63	1·38	—	—	—	—	—	—		
			$dn/d\tau \cdot 10^5$ (ber.) =	1·93	1·78	1·63								
6		II	$\tau =$	18510										
			$p =$	23·4										
			$dn/d\tau \cdot 10^5$ (beob.) =	0·47										

Tabelle 2. Versuchsreihen, bei denen systemfremde Bestandteile oder Gassorptionsmittel zugegen waren. Diese Versuchsreihen sind bei $t = 360°$ ausgeführt. Bei den Versuchsreihen 7 und 9 wurde die Anordnung Ia, bei der Versuchsreihe 8 die Anordnung II verwendet.

Nr. der Versuchsreihe		$n =$	0·9	0·8	0·7	0·6	0·5	0·4	0·3	0·2	0·1	Das Maximum für $dn/d\tau$ betrug	und lag bei $n =$
7	Der Zinkoxalateinwage wurde die gleiche Gewichtsmenge Chromoxyd von Merck zugemengt und dann in der Schüttelmaschine geschüttelt (nicht zerrieben!!).	$\tau =$	1546	2536	3309	3978	4628	5343	6158	7109	8539		
		$dn/d\tau \cdot 10^5$ (beob.) $=$	8·64	10·5	13·9	15·1	15·2	13·6	11·9	10·0	6·3	15·2	0·55
8	Über dem Bodenkörper lagerte ein konstanter Partialdampfdruck von Methanol = 29·6 mm.	$\tau =$	1716	4355	6092	7487	9164	10923	12900				
		p[1] $=$	52·8	76·5	99·9	123	147	170	192	—	—	5·31	0·9
		$dn/d\tau \cdot 10^5$ (beob.) $=$	5·31	3·69	5·84	6·48	5·90	5·67	4·80	—	—	6·48	0·6
9	Das bei der Zusetzung entstandene CO_2 wurde durch Absorption an $NaOH$ dauernd und sofort aus der Gasphase entfernt.	$\tau =$	1835	2742	3394	3974	4599	5304	6111	7109	8402		
		$dn/d\tau \cdot 10^5$ (beob.) $=$	8·4	12·3	15·6	18·1	15·9	13·7	11·8	9·77	7·13	18·1	0·6
		$n =$	0·9	0·8	0·7	0·6	0·5	0·4	0·3	0·2	0·1		

[1]) Von dem tatsächlich beobachteten p-Wert ist hier überall der Partialdampfdruck des Methanols im Betrage von 29·6 mm in Abzug gebracht worden. Ferner muss angenommen werden, dass die Gasphase infolge katalytischen Zerfalls des CH_3OH in CO und H_2 eine geringfügige Vermehrung erfahren hat (vgl. diesbezüglich Hüttig und Fehér, Z. anorg. Ch. **197**, 129. 1931. Hüttig, Kostelitz und Fehér, Z. anorg. Ch. **198**, 206. 1931).

3. Diskussion der Ergebnisse.

Bei sämtlichen Versuchsreihen wurde die maximale Zersetzungsgeschwindigkeit erst dann beobachtet, wenn ein Teil des Zinkoxalats bereits zerfallen war (vgl. hierzu die beiden letzten Kolonnen der Tabellen 1 und 2). Ebenso wie bei dem Zinkcarbonat wird man auch hier — trotz der durch unsere Versuchsanordnung bedingten Anheizungsperiode — den reellen Charakter dieser Beobachtung nicht bezweifeln und insbesondere bei den komplikationsfreien Versuchen im Vakuum (Anordnung I) den durch eine maximale Zersetzungsgeschwindigkeit gekennzeichneten Zeitpunkt identifizieren mit dem Zeitpunkt, in welchem die Grösse der Phasengrenzflächen zwischen Zinkoxalat und Zinkoxyd ein Maximum durchschreitet. Die ausführlicheren Darlegungen befinden sich bei HÜTTIG, MELLER und LEHMANN[1]).

Ist dieses Geschwindigkeitsmaximum überschritten, so gehorchen die isotherm und ohne Gegenreaktion geleiteten Zerfallsvorgänge der Relation:

$$\frac{dn}{d\tau} = k \cdot n^{2/3}.$$

Der Wert $k = 111 \cdot 10^{-5}$ für die Temperatur von 405° und der Wert $k = 20{,}5 \cdot 10^{-5}$ für die Temperatur von 360° genügen der obigen Gleichung. Die auf dieser Grundlage berechneten Geschwindigkeiten sind mit der Bezeichnung $\frac{dn}{d\tau} \cdot 10^5$ (ber.) in der Tabelle 1 unter die beobachteten Geschwindigkeiten gesetzt. Ebenso wie bei dem Zerfall des Zinkcarbonats[2]) deuten wir auch hier die Gültigkeit der obigen Relation, indem wir annehmen, dass der Zerfall zunächst die Kristalloberflächen erfasst und von da aus mit gleichförmiger Geschwindigkeit linear gegen die Kristallmitten vordringt[3]). Des ferneren kann aus diesem Verhalten gefolgert werden, dass jedes Zinkoxalatmolekül das Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd gleichzeitig abspaltet oder aber, dass zumindest die durch den Beginn des Zerfalls bedingten Zerfallsfolgereaktionen so rasch verlaufen, dass die Geschwindigkeit des beobachtbaren Gesamtzerfalls bestimmt wird durch die Geschwindigkeiten, mit denen der Zerfall beginnt[4]).

[1]) G. F. HÜTTIG, A. MELLER und E. LEHMANN, loc. cit., Abschn. 5. [2]) G. F. HÜTTIG, A. MELLER und E. LEHMANN, loc. cit., Abschn. 6. [3]) Dieser Reaktionstypus hat Ähnlichkeit mit den von R. S. BRADLEY, J. COLVIN und J. HUME, Pr. Roy. Soc. London (A) **137**, 531. 1932 (und die dort zitierte Literatur) studierten Zerfallsvorgängen. [4]) Vgl. hierzu D. GANASSINI und E. SCANDOLA, Chem. Ztrblt. **1911**, I, 63; ferner REGNAULT, Ann. Chim. et Physique (2) **62**, 351. 1836.

Es ist möglich, die Abhängigkeit der von uns experimentell bestimmten k-Werte von der Temperatur durch die Beziehung

$$k = e^{-\frac{31940}{1.985 \cdot T + 16.93}}$$

auszudrücken. Indessen wird man mit der thermodynamischen Deutung der Konstanten dieser Gleichung einstweilen vorsichtig sein müssen, da irgendwelche Kontrollversuche bei einer ausreichenden Anzahl von Temperaturen fehlen und die hier von uns verwendete Versuchsanordnung bereits geringfügige Einflüsse einer Gegenreaktion (etwa im Sinne einer Bildung von $ZnCO_3$), namentlich bei den tiefen Temperaturen nicht ausschliesst.

Der Vergleich der Versuchsreihen 7 (Tabelle 2) und 3 (Tabelle 1) lehrt, dass ein Zusatz von Chromoxyd zu dem Zinkoxalat eine Steigerung der Zerfallsgeschwindigkeiten herbeiführt. Wir haben es hier fraglos mit einer Aktivierung der Zinkoxalatmoleküle zu tun, wie sie namentlich auch auf dem Gebiet der katalytischen Erscheinungen bestens bekannt ist. Da jedes an der noch unbeschädigten Kristalloberfläche zerfallendes Molekül auch die benachbarten Moleküle in den zerfallsfreudigen Zustand bringt und der Zerfallsimpuls sich so immer weiter ausbreitet[1]), ist es denkbar, dass auch nur eine geringe Menge durch Fremdkörper aktivierter Stellen sich in der Beschleunigung der Zerfallsgeschwindigkeit sehr stark auswirken kann.

Die Aufstellung zuverlässiger Gesetzmässigkeiten für die Zerfallsvorgänge, bei denen die abgespaltenen Gase nicht entfernt werden, ist für das Zinkoxalat erheblich komplizierter als für das Zinkcarbonat, da im ersteren Falle der Einfluss zweier gasförmiger Komponenten (CO und CO_2) in Rechnung gesetzt sein will.

Der Zusatz systemfremder Komponenten bringt eine weitere Steigerung dieser Schwierigkeiten. Es sei in diesem Zusammenhang z. B. auf das zweifache Geschwindigkeitsmaximum bei der Versuchsreihe 8 (Tabelle 2) hingewiesen, von deren Reproduzierbarkeit wir uns überzeugt haben.

Wir begnügen uns daher mit den folgenden Hinweisen:

Der Vergleich der Versuchsreihe 8 (Tabelle 2) mit der Versuchsreihe 4 (Tabelle 1) zeigt, dass die Gegenwart von Methanoldampf die Zerfallsgeschwindigkeit verlangsamt und nahezu auf einen konstanten $\left(\text{etwa } \frac{dn}{dt} = 5 \cdot 10^{-5}\right)$ von der unzersetzten Bodenkörpermenge nur

[1]) Vgl. G. F. Hüttig, A. Meller und E. Lehmann, loc. cit., Abschn. 5.

wenig abhängigen Wert bringt. Abgesehen von dem Zwang, der die aus dem Bodenkörper entweichenden Gase nötigt, durch den Methanoldampf hindurchzudiffundieren und der zur Erklärung dieser Beobachtungen nicht ausreichen dürfte, haben wir es hier wohl auch mit einer Stabilisierung der zerfallsfreudigen (d. h. in den Phasengrenzflächen zwischen ZnC_2O_4 und ZnO befindlichen) Zinkoxalatmoleküle als Folge einer Anlagerung von Methanol zu tun. Die Zinkoxalatmoleküle, welche Methanol sorbiert haben (ohne es irgendwie chemisch zu verändern), werden langsamer zerfallen, als dies ohne diese Sorption der Fall wäre. Wir sind diesem Prinzip der Stabilisierung durch energieliefernde Zusatzreaktionen[1]) in Anwendung auf Sorptionsvorgänge bereits wiederholte Male und in den verschiedensten Formen als retardierendes Moment bei Alterungsvorgängen begegnet[2]).

Der Vergleich der Versuchsreihen 1 und 2 oder 3 und 4 oder 5 und 6 zeigt, dass der Zerfall rascher im Vakuum vor sich geht, als wenn über dem Bodenkörper ein Gasgemisch von Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd lagert. Der Vergleich der Versuchsreihen 9 und 4 zeigt, dass diese verlangsamende Wirkung der Gasphase beseitigt wird, wenn aus derselben das Kohlendioxyd entfernt wird.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass Hüttig und Meller[3]) gefunden haben, dass bei der bei 405° an der Luft geleiteten Zinkoxalatzersetzung die Sorptionskapazität des Bodenkörpers gegenüber Methanoldampf dann ihr Maximum erreicht, wenn n etwa $= 0{\cdot}105$ ist.

---

[1]) W. Biltz, Nachr. Götting. Ges., Math.-Phys. Kl. **1925**, 193 bis 201. Z. anorg. Ch. **166**, 275. 1927. [2]) Vgl. z. B. L. Mitteilung: G. F. Hüttig, H. Radler und H. Kittel, Z. Elektrochem. **38**, 448. 1932. Ferner LV. Mitteilung: G. F. Hüttig und K. Strial, Z. anorg. Ch., derzeit im Druck.. [3]) LVI. Mitteilung: G. F. Hüttig und A. Meller, loc. cit.

Prag, Institut für anorg. und analyt. Chemie d. Deutsch. Techn. Hochschule.

Über das RAMAN-Spektrum des Kohlendioxyds.

Von

A. Langseth und J. Rud Nielsen.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 10. 32.)

Es werden zuerst einige Korrektionen zu dem von uns vorgeschlagenen Energiediagramm des CO_2-Moleküls gegeben, die durch die neuen, von den früheren Ultrarotmessungen in einem wesentlichen Punkt abweichenden Resultate von MARTIN und BARKER gefordert werden. Es werden dann Messungen des RAMAN-Spektrums von gasförmigem Kohlendioxyd mitgeteilt. Ausser den schon bekannten vier RAMAN-Linien sind sechs neue, sehr schwache Banden beobachtet worden, die als Maxima von positiven und negativen Rotationszweigen gedeutet werden.

Wir haben kürzlich in dieser Zeitschrift eine Arbeit[1]) veröffentlicht, in der wir neue Messungen des CO_2-RAMAN-Spektrums gegeben haben, und den Zusammenhang zwischen diesem Spektrum und den damals bekannten ultraroten Absorptionsmessungen diskutiert. Während wir die FERMIsche Deutung[2]) der beiden starken RAMAN-Linien als richtig ansehen mussten, haben wir darauf aufmerksam gemacht, dass FERMIs Erklärung der von DICKINSON, DILLON und RASETTI[3]) gefundenen schwachen Linien dagegen nicht mit den Absorptionsmessungen von SCHAEFER und PHILIPPS[4]) in Einklang war. Wir haben deswegen diese Deutung der schwachen Linien in Zweifel gestellt und den Grund des scheinbaren Ausfallens des FERMI-Phänomens bei den Niveaus $(1\ 1\ 0 \pm 1)$ und $(0\ 3\ 0 \pm 1)$[5]) in einer von den anderen Perturbationsgliedern verursachten „Verstimmung" dieser Niveaus gesucht. Unser Zweifel bezüglich der FERMIschen Deutung dieser schwachen Linien war ausserdem dadurch gestützt, dass wir noch mehrere schwache RAMAN-Linien gefunden hatten, von denen zwei solche Lagen haben, dass man sie zusammen mit den von DICKINSON, DILLON und RASETTI gefundenen schwachen Linien als Maxima von *PP*- und *RR*-Zweigen auffassen könnte.

[1]) A. LANGSETH und J. RUD NIELSEN, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 35. 1932. [2]) E. FERMI, Z. Physik **71**, 250. 1931. [3]) R. G. DICKINSON, R. T. DILLON und F. RASETTI, Physic. Rev. **34**, 582. 1929. [4]) CL. SCHAEFER und B. PHILIPPS, Z. Physik **36**, 641. 1926. [5]) Wir bezeichnen auch in dieser Arbeit die Zustände durch die von DENNISON (Rev. mod. Physics **3**, 280. 1931) eingeführten Quantenzahlen V_1, V_2, V_3 und l. Der Kürze wegen wird dieselbe Bezeichnung für Eigenfunktion und Energiewert benutzt.

Nachdem unsere Arbeit in Druck gegangen war, ist nun eine neue Arbeit von MARTIN und BARKER[1]) erschienen, die unsere Kenntnis der niedrigen Schwingungsniveaus des CO_2-Moleküls wesentlich vervollständigt. Obwohl einige der von MARTIN und BARKER beobachteten Übergänge zwar nicht ganz sicher sind, kann man doch, wenn man die vielen Übereinstimmungen in Betracht nimmt, an die Richtigkeit des von ihnen gegebenen Niveaudiagramms kaum zweifeln. Das für die Deutung des RAMAN-Spektrums wichtigste Ergebnis dieser neuen Ultrarotmessungen ist die Entdeckung der beiden Absorptionsbanden bei 1933·5 und 2077·1 cm^{-1}. Während die von SCHAEFER und PHILIPPS angegebenen Werte 2040 und 2060 cm^{-1} gegen eine FERMI-Kopplung zwischen den ($1\ 1\ 0 \pm 1$)- und ($0\ 3\ 0 \pm 1$)-Niveaus sprechen, passen dagegen die Differenzen zwischen den von MARTIN und BARKER gefundenen Frequenzen und dem Wert ($0\ 1\ 0 \pm 1$) = 667·5 so gut mit den Frequenzen 1265·2 und 1409·7 cm^{-1} der beiden von DICKINSON, DILLON und RASETTI gefundenen schwachen RAMAN-Linien, dass man — alles in Betracht genommen — die Richtigkeit der FERMIschen Deutung dieser Linien jetzt als erwiesen ansehen muss. Wie die von uns beobachteten sehr schwachen Linien damit in Einklang stehen, wird unten erklärt.

Der von uns für das ($0\ 2\ 0 \pm 2$)-Niveau angenommene Wert 1317 cm^{-1} muss sicher durch den von MARTIN und BARKER gegebenen Wert 1336·2 cm^{-1} ersetzt werden. Die Bande bei 648 cm^{-1}, auf deren Deutung als ($0\ 0\ 0\ 0$) → ($0\ 2\ 0 \pm 2$) unsere Bestimmung des ($0\ 2\ 0 \pm 2$)-Niveaus beruhte, erhält durch die Entdeckung der neuen Absorptionsbande bei 1933·5 cm^{-1} eine plausible Deutung. Ebenso ist der von MARTIN und BARKER angegebene Wert 2005·7 cm^{-1} des ($0\ 3\ 0 \pm 3$)-Niveaus, obwohl er eigentlich nicht durch Messungen festgelegt ist, wahrscheinlicher, als der von uns vermutete Wert 2104 cm^{-1}.

Da das FERMI-Phänomen auch bei den Niveaus ($1\ 1\ 0 \pm 1$) und ($0\ 3\ 0 \pm 1$) auftritt, ist es möglich, wie DENNISON[2]) es kürzlich getan

[1]) P. E. MARTIN und E. F. BARKER, Physic. Rev. **41**, 291. 1932.

[2]) D. M. DENNISON, Physic. Rev. **41**, 304. 1932. In dieser Arbeit erwähnt DENNISON, dass die von ihm früher gegebene Formel $x_{ll} = -\frac{1}{3} x_{22}$ unrichtig ist. Da wir diese Formel benutzt haben, sind die in unserer früheren Arbeit angegebenen Ausdrücke für A, B, B', a, b, b' nicht ganz korrekt. Dies hat jedoch auf unsere Schlussfolgerungen keinen Einfluss. Übrigens ist für den Wert $K_1 = K_2 =$ usw. im Falle $A = B$ fehlerhaft $\frac{1}{2}$ statt $\frac{1}{\sqrt{2}}$ geschrieben.

hat, den Kopplungsfaktor β und auch die Grösse $A-B \cong a-b$ aus den resultierenden Niveaus zu berechnen. Die gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Termwerten[1]) zeigt, dass die Vernachlässigung aller Pertubationsglieder ausser $\beta q r^2$ in diesem Falle berechtigt ist.

In unserer früheren Arbeit haben wir, ohne doch die Messresultate anzuführen, erwähnt, dass wir mehrere neue sehr schwache Linien im RAMAN-Spektrum des Kohlendioxyds gefunden haben. Seitdem haben wir durch eine einen Monat dauernde Exposition diese Linien nochmals beobachtet. Das Kohlendioxyd wurde auch diesmal bei 30 Atm. Druck mit vier 32 cm langen Quecksilberbogenlampen beleuchtet.



Fig. 1.

Fig. 1 zeigt die von der Hg-Linie 4047 Å erregten RAMAN-Linien. Um auch die sehr schwachen Linien in der Reproduktion sichtbar zu machen, haben wir das folgende Verfahren benutzt. Zuerst wurden zwei gleiche Vergrösserungen der Originalplatte auf phototechnischen Platten (Agfa) gemacht. Diese wurden mit den Schichtseiten gegeneinander zusammengelegt und durch Projektion auf eine neue Platte kopiert. Von dieser wurden dann durch Kontaktkopierung eine Negativplatte und endlich positive Papierkopien gemacht.

In Tabelle 1 sind die Mittelwerte unserer Messungen mit Angaben der Messgenauigkeiten, Intensitäten und Erregerlinien zusammengestellt. Die Intensitätsangaben sind ganz qualitativ. Besonders bei den sehr schwachen Linien ist eine Schätzung der Intensität mit grosser Schwierigkeit verbunden, weil trotz der langen Expositionszeit der Schwellenwert der Platte nur gerade überschritten wird, so dass kleine Unterschiede in der Empfindlichkeit der Emulsion an verschiedenen Stellen sich bemerkbar machen können. Dadurch entstehen scheinbare Unregelmässigkeiten in den Intensitätsverhältnissen der schwachen Linien auf den verschiedenen Aufnahmen. Sämtliche Linien sind auf drei Platten von jeder in Tabelle 1 angegebenen

[1]) D. M. DENNISON, loc. cit., S. 310.

Tabelle 1.

Bezeichnung	$\Delta\nu$ in cm^{-1}	Intensität	Erregerlinien $A = 4047$ Å; $B = 4078$ Å; $C = 4358$ Å		
			Platte I	Platte II	Platte III
a	1241 ± 2	ausserordentlich schwach	*A*	*A*	*A*, *C*
b	1265·2 ± 1·0	schwach	*A*, *B*, *C*	*A*, *B*, *C*	*A*, *B*, *C*
c	1285·8 ± 0·5	stark	*A*, *B*, *C*	*A*, *B*, *C*	*A*, *B*, *C*
d	1305·1 ± 1·0	sehr schwach	*A*, *C*	*A*, *B*, *C*	*A*, *B*, *C*
e	1325·0 ± 1·0	„ „	*A*	*A*, *C*	*A*, *B*, *C*
f	1344·1 ± 1·0	„ „	*A*	*A*, *B*, *C*	*A*, *B*, *C*
g	1369·4 ± 1·0	„ „	*A*, *C*	*A*, *C*	*A*, *B*, *C*
h	1388·9 ± 0·5	sehr stark	*A*, *B*, *C*	*A*, *B*, *C*	*A*, *B*, *C*
j	1409·7 ± 1·0	schwach	*A*, *B*, *C*	*A*, *B*, *C*	*A*, *B*, *C*
k	1433 ± 2	ausserordentlich schwach	*A*	*A*, *C*	*A*, *C*

Erregerlinie beobachtet worden. Dass die gefundenen sehr schwachen Linien in irgendeiner Weise, z. B. durch Verunreinigung des Gases, falsch sind, scheint ausgeschlossen zu sein.

Während die Fermische Deutung der starken Linien (c) und (h) und der von Dickinson, Dillon und Rasetti gefundenen schwachen Linien (b) und (j), wie oben erwähnt, als gesichert angesehen werden muss, bereitet die Erklärung der neuen, sehr schwachen Linien (a), (d), (e), (f), (g) und (k) Schwierigkeiten, die jedoch durch die Ergebnisse der Arbeiten von Martin und Barker und von Dennison wesentlich vermindert sind.

Mit Hilfe des durch diese Arbeiten endgültig festgelegten Niveaudiagramms lassen sich die möglichen Raman-Übergänge leicht aufzählen. Vom Grundniveau ist ausser den den beiden starken Linien entsprechenden Übergängen noch der Übergang $(0\,0\,0\,0) \rightarrow (0\,2\,0 \pm 2) = 1336\ cm^{-1}$ möglich, der natürlich als „Oberton" sehr schwach sein muss. Wir können der Schlussfolgerung von Martin und Barker sowie von Dennison, nämlich dass dieser Übergang im Raman-Effekt verboten ist, nicht zustimmen, denn obwohl die Polarisierbarkeit des Moleküls infolge den dem $(0\,2\,0 \pm 2)$-Zustand entsprechenden Kernbewegungen in einem molekülfesten Koordinatensystem keine zeitlichen Änderungen aufweist, wird sie sich doch in einem raumfesten Koordinatensystem mit der Zeit ändern. Vom $(0\,1\,0 \pm 1)$-Niveau gibt es ähnlicherweise als noch nicht betrachtete Möglichkeit nur den Übergang $(0\,1\,0 \pm 1) \rightarrow (0\,3\,0 \pm 3) = 1338\ cm^{-1}$. Da aber nur etwa 8% der Moleküle im $(0\,1\,0 \pm 1)$-Niveau sind, wird dieser Übergang viel seltener als der Übergang $(0\,0\,0\,0) \rightarrow (0\,2\,0 \pm 2)$ vorkommen.

Diese beiden Übergänge, deren nahezu gleiche Frequenzen mit keiner der schwachen Linien übereinstimmen, sind die einzigen noch in Betracht kommenden Übergänge von den beiden niedrigsten Niveaus. Will man die sechs neuen schwachen Linien als Q-Zweige deuten, ist man daher gezwungen, auch Übergänge von den Niveaus $\{K_1'(1\,0\,0\,0)+K_1''(0\,2\,0\,0)\}$, $\{K_2'(1\,0\,0\,0)+K_2''(0\,2\,0\,0)\}$ und $(0\,2\,0\pm 2)$ zu betrachten. Da die neuen Linien alle in der nahen Umgebung der Hauptlinien liegen, kommen als Endniveaus nur die aus den Zuständen $(2\,0\,0\,0)$, $(1\,2\,0\,0)$ und $(0\,4\,0\,0)$ samt $(1\,2\,0\pm 2)$ und $(0\,4\,0\pm 2)$ durch das Fermi-Phänomen entstandenen Niveaus in Betracht, deren Lagen sich mit Hilfe der von Dennison[1]) gegebenen Formeln berechnen lassen. Man bekommt somit fünfzehn mögliche Raman-Linien, die allerdings, da der Boltzmann-Faktor nur etwa 0·0026 beträgt, ausserordentlich schwach sein müssen. Vergleicht man die berechneten Frequenzen dieser Linien mit denen der von uns gefundenen, findet man, dass fünf von ihnen in Abständen von 4 bis 8 cm^{-1} von unseren Linien und vier etwas näher an die starken Linien fallen, während sechs nicht in der Nähe von beobachteten Raman-Linien liegen. Diese teilweise Übereinstimmung ist aber mit Hinsicht auf die Messgenauigkeit nicht genügend gut und lässt sich durch Korrigieren der Termwerte nicht verbessern. Ausserdem fällt keine von den in dieser Weise berechneten Linien in die Nähe der Linie $(e)=1325\ \text{cm}^{-1}$. Wenn man alle diese Tatsachen in Betracht zieht, scheint es unmöglich, die neuen schwachen Raman-Linien als Q-Zweige zu deuten.

Es bleibt dann nur die Möglichkeit übrig, die Linien als Maxima von positiven und negativen Rotationszweigen zu erklären, was auch durch die symmetrischen Lagen der Linien sehr naheliegend ist. In Tabelle 2 haben wir eine derartige Deutung gegeben, die uns die einzige mögliche erscheint. Die vierte Kolonne der Tabelle gibt vergleichshalber die von Martin und Barker gefundenen Frequenzen der Q-Zweige. Fig. 2 gibt eine anschauliche Darstellung dieser Deutung. Die Linien (d) und (g) werden als die Maxima der zu den Hauptlinien (c) und (h) gehörigen RR- bzw. PP-Zweige gedeutet. Berechnet man aus ihrem Abstand von den Hauptlinien das den Zuständen $\{K_1'(1\,0\,0\,0)+K_1''(0\,2\,0\,0)\}$ und $\{K_2'(1\,0\,0\,0)+K_2''(0\,2\,0\,0)\}$ gehörige Trägheitsmoment, erhält man den etwas grossen, aber doch plausiblen Wert $90\cdot 10^{-40}\ \text{g}\cdot\text{cm}^2$. Die entsprechenden PP- bzw. RR-Zweige sind

[1]) D. M. Dennison, loc. cit., S. 309.

Tabelle 2.

Bezeichnung	$\varDelta\nu$ in cm^{-1}	Übergang	$\varDelta\nu$ in cm^{-1} (ultrarot)
a	1241	Max. PP: $(0 1 0 \pm 1) \rightarrow \{\varkappa_2' (1 1 0 \pm 1) + \varkappa_2'' (0 3 0 \pm 1)\}$	
b	1265·2	„ Q : $(0 1 0 \pm 1) \rightarrow \{\varkappa' (1 1 0 \pm 1) + \varkappa_2'' (0 3 0 \pm 1)\}$	1266·0
		„ PP: $(0 0 0 0) \rightarrow \{K_2' (1 0 0 0) + K_2'' (0 2 0 0)\}$	
c	1285·8	„ RR: $(0 1 0 \pm 1) \rightarrow \{\varkappa_2' (1 1 0 \pm 1) + \varkappa_2'' (0 3 0 \pm 1)\}$	
		„ Q : $(0 0 0 0) \rightarrow \{K_2' (1 0 0 0) + K_2'' (0 2 0 0)\}$	1285·8
d	1305	„ RR: $(0 0 0 0) \rightarrow \{K_2' (1 0 0 0) + K_2'' (0 2 0 0)\}$	
e	1325	„ P : $(0 0 0 0) \rightarrow (0 2 0 \pm 2)$	
—		„ Q : $(0 0 0 0) \rightarrow (0 2 0 \pm 2)$	1336·2
f	1344	„ R : $(0 0 0 0) \rightarrow (0 2 0 \pm 2)$	
g	1369	„ PP: $(0 0 0 0) \rightarrow \{K_1' (1 0 0 0) + K_1'' (0 2 0 0)\}$	
h	1388·9	„ Q : $(0 0 0 0) \rightarrow \{K_1' (1 0 0 0) + K_1'' (0 2 0 0)\}$	1388·4
		„ PP: $(0 1 0 \pm 1) \rightarrow \{\varkappa_1' (1 1 0 \pm 1) + \varkappa_1'' (0 3 0 \pm 1)\}$	
j	1409·7	„ RR: $(0 0 0 0) \rightarrow \{K_1' (1 0 0 0) + K_1'' (0 2 0 0)\}$	
		„ Q : $(0 1 0 \pm 1) \rightarrow \{\varkappa_1' (1 1 0 \pm 1) + \varkappa_1'' (0 3 0 \pm 1)\}$	1409·6
k	1433	„ RR: $(0 1 0 \pm 1) \rightarrow \{\varkappa_1' (1 1 0 \pm 1) + \varkappa_1'' (0 3 0 \pm 1)\}$	

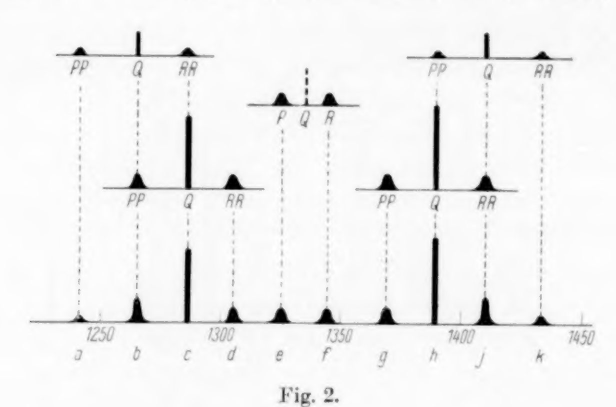


Fig. 2.

den von Dickinson, Dillon und Rasetti beobachteten Linien (b) und (j) überlagert, ein Umstand, der für unsere frühere, von der Fermischen abweichende Deutung der Linien (b) und (j) bestimmend war. Ähnlicherweise lassen sich die ausserordentlich schwachen Linien (a) und (k) als die Maxima der den Übergängen vom $(0\ 1\ 0 \pm 1)$-Niveau zu den von Martin und Barker bestimmten Niveaus

$$1933{\cdot}5\ cm^{-1} = \{\varkappa_2' (1\ 1\ 0 \pm 1) + \varkappa_2'' (0\ 3\ 0 \pm 1)\}$$

und

$$2077{\cdot}1\ cm^{-1} = \{\varkappa_1' (1\ 1\ 0 \pm 1) + \varkappa_1'' (0\ 3\ 0 \pm 1)\}$$

entsprechenden *PP*- bzw. *RR*-Zweigen deuten. Die zugehörigen *RR*- bzw. *PP*-Zweige überlagern sich auf die Hauptlinien (c) und (h). Im voraus würde man bei diesen Übergängen auch *P*- und *R*-Zweige erwarten. Dass wir sie auf unseren Aufnahmen nicht finden, ist ein Zeichen, dass diese Zweige, deren Intensitäten sich nicht in einfacher Weise abschätzen lassen, schwächer als die *PP*- und *RR*-Zweige sind.

Die interessantesten der neuen Linien und auch diejenigen, deren Deutung die grösste Schwierigkeit darbietet, sind die Linien (e) und (f). Wie oben erwähnt, scheint es unmöglich, diese Linien als die den Übergängen $(0\ 0\ 0\ 0) \rightarrow (0\ 2\ 0 \pm 2)$ bzw. $(0\ 1\ 0 \pm 1) \rightarrow (0\ 3\ 0 \pm 3)$ entsprechenden *Q*-Zweige zu deuten. Es ist bemerkenswert, dass die beiden Linien, die von ungefähr derselben Intensität sind, symmetrisch um die Frequenz $1336\ \text{cm}^{-1} = (0\ 0\ 0\ 0) \rightarrow (0\ 2\ 0 \pm 2)$ liegen. Ausserdem ist ihr Abstand von dieser Frequenz halb so gross wie der Abstand der Maxima der *PP*- und *RR*-Zweige von den Hauptlinien (c) und (h). Es liegt deshalb nahe, die Linien (e) und (f) als die Maxima der zum Übergang $(0\ 0\ 0\ 0) \rightarrow (0\ 2\ 0 \pm 2)$ gehörigen *P*- und *R*-Zweige zu deuten. Ist diese Deutung richtig, ist es eine sehr merkwürdige Tatsache, dass der *Q*-Zweig nicht oder wenigstens mit sehr geringer Intensität vorkommt. Doch muss man bedenken, dass die zu erwartenden relativen Intensitäten der verschiedenen Zweige sich nicht ohne umständliche Rechnungen abschätzen lassen. Da ein zu dem Übergang $(0\ 0\ 0\ 0) \rightarrow (0\ 2\ 0 \pm 2)$ gehöriger *Q*-Zweig beim N_2O vorzukommen scheint[1]), muss das Ausfallen dieses Zweiges beim CO_2 wohl mit der Gleichheit der beiden Sauerstoffkerne zusammenhängen.

Da es nicht praktisch möglich ist, mit dem benutzten Spektrographen wesentlich kräftiger exponierte Aufnahmen zu erhalten, bauen wir jetzt einen lichtstärkeren Spektrographen, mit dem wir die schwachen Linien des CO_2-Raman-Spektrums weiter untersuchen werden.

[1]) Vgl. A. Langseth und J. Rud Nielsen, Nature **130**, 92. 1932.

Kopenhagen, Universitetets kemiske Laborat., Institut for teoretisk Fysik.
12. Oktober 1932.

Elektrische Momente einiger Cyclohexanderivate.

Von

O. Hassel und E. Næshagen.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 11. 32.)

Mit einer neuen Apparatur werden Messungen elektrischer Momente, vor allem von Cyclohexanderivaten, teilweise an Lösungen ganz kleiner Konzentration, ausgeführt.

Einleitung, Apparatur.

Seit 2 Jahren sind im hiesigen Institut physiko-chemische Arbeiten im Gange, welche den Zweck verfolgen, Daten bezüglich elektrischer Momente und Kristallstrukturen geeigneter Cyclohexanderivate zu sammeln, die Schlüsse betreffs des Baues und der Starrheit des hydroaromatischen Sechserringes zu gestatten versprechen. Hierunter fanden wir bisher, dass durchweg die Momente der Monoderivate von der Grösse sind, die man nach den an aliphatischen Verbindungen gemachten Erfahrungen erwarten musste. Eine Diskrepanz besteht jedoch allerdings zwischen einigen Messungen von J. W. Williams[1]) und den unserigen, indem die Werte Williams um etwa $0{\cdot}2 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. grösser sind. Dies gilt für das Monochlor- und Monobromcyclohexan sowie das 1,4-Methylcyclohexanol. Es erscheint jedoch unter allen Umständen von Wichtigkeit zu sein, eine möglichst grosse Zahl von Cyclohexanderivaten möglichst genau zu messen, auch damit man aus den Momenten mehrfach substituierter Cyclohexane Schlüsse bezüglich der gegenseitigen Lage der Substituenten ziehen kann. Wir wollen im folgenden die Ergebnisse solcher Messungen mitteilen, indem wir zunächst eine neue für diese Messungen angewandte Apparatur kurz beschreiben[2]).

Diese Apparatur sollte die Messung auch bei ziemlich kleinen Konzentrationen gestatten und es musste deshalb für genügende Konstanz der Temperatur wie auch für Unveränderlichkeit des Schwingungskreises gesorgt werden. Die Temperaturvariationen in dem mit

---

[1]) J. W. Williams und J. M. Fogelberg, J. Am. chem. Soc. **53**, 2096. 1931. J. W. Williams, J. Am. chem. Soc. **52**, 1831. 1930. [2]) Den Entwurf und die Ausarbeitung dieser Messapparatur verdanken wir wiederum Herrn R. Næshagen, dem wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen möchten.

flüssigem Paraffin gefüllten Thermostaten überschritten nicht 0·03°; für die Konstanz der Apparatur sorgte unter anderem ein LORENTZ-Stabilisator, der die Stabilisierung der Hochspannungsquelle bewirkte. Es wurde diesmal die Schwebungsmethode verlassen und statt dessen mit einem LOEWEschen Quarzoszillator gearbeitet, der die Wellenlänge

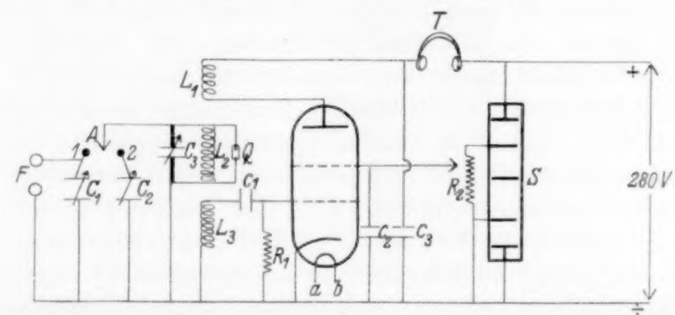


Fig. 1. F = Anschluss des Flüssigkeitskondensators. A = Wender. C = Messkondensator mit Variationsgebiet von 23 cm. C_2 und C_3 haben je eine Maximalkapazität von rund 500 cm und Feineinstellung. c_1, c_2 und c_3 sind feste Kondensatoren mit den Kapazitäten 500 cm, 1 μF bzw. 1000 cm. Die Spulen L_1, L_2 und L_3 haben 15, bzw. 21 und 12 Windungen und sind mit Hochfrequenzlitzdraht auf Spulformen von dem Durchmesser 6·6 cm gewickelt. R_1 hat einen Widerstand von 50000 Ohm, der Potentiometerwiderstand R_2 beträgt ebenfalls maximal 50000 Ohm. Bei ab wird eine Wechselstromheizspannung von 4 Volt zugeführt. Die Dreierteilung des Spulensystems L_1, L_2, L_3 hat den Zweck, den Schwingungskreis L_2C_3 gegenüber Variationen der Netzspannung möglichst unempfindlich zu machen; die Hochspannung wird weitgehend konstant gehalten durch den LORENTZ-Stabilisator S, der als Spannungsteiler wirkt. Bei Resonanz des Kreises L_2C_3 mit dem Quarzoszillator Q leuchtet dieser auf, ein schwächeres Aufleuchten beobachtet man auch für die harmonischen Oberschwingungen. Mittels des Potentiometers R_2 kann die Spannung des am Hilfsgitter der Röhre (Telefunken RENS 1204) variiert werden. Die Anodenspannung der Röhre beträgt 210 Volt und die Hilfsgitterspannung maximal 140 Volt. Der Spannungsfall im LORENTZ-Stabilisator beträgt 70 Volt pro Glimmstrecke.

im Messkreis im Ablesungsaugenblick auf 237·00 m festlegte. Die Einstellung auf den Resonanzpunkt konnte dann sowohl akustisch im Telephon wie auch optisch durch das Aufleuchten des Edelgases des Resonators festgestellt werden. Die Konstruktion des Apparats wird wohl aus der Fig. 1 deutlich hervorgehen. Die Messung geschah in der Weise, dass der Wender A zunächst auf 1 gestellt wurde und der mit Lösungsmittel gefüllte Flüssigkeitskondensator sowie der Messkondensator C_1 sich somit im Schwingungskreis befanden. Der Mess-

kondensator C_1 wird jetzt auf einen bestimmten mittleren Teilstrich eingestellt und der Hilfskondensator C_3 solange verändert, bis Resonanz vorhanden ist. Dann wird der Wender A auf 2 gestellt, wodurch die Kondensatoren C_2 und C_3 eingeschaltet, Flüssigkeitskondensator und Messkondensator C_1 jedoch aus dem Schwingungskreis ausgeschaltet werden. C_2 wird jetzt auf Resonanz eingestellt, und zwar wählt man, um den Resonator zu schonen, eine Oberschwingung, indem die Verluste in dem von dem Flüssigkeitskondensator freien Kreis sehr gering sind. Die so erfolgte Einstellung der Kondensatoren C_2 und C_3 wird von nun ab konstant gehalten und gestattet im Laufe der weiteren Messung jederseits eine Kontrolle der Konstanz der Apparatur, indem beim Umschalten auf 2 der Resonanzpunkt immer wieder getroffen werden soll. Wird der Wender A jetzt wiederum auf 1 gestellt, indem in der Zwischenzeit das Lösungsmittel im Flüssigkeitskondensator durch die zu messende Lösung ersetzt worden ist, kann am kalibrierten Messkondensator C_1 die gesuchte ε-Differenz festgestellt werden.

Als Flüssigkeitskondensator diente ein Kondensator, der schon früher beschriebenen Art[1]), bei der die Fixierung des eigentlichen Kondensators im Verhältnis zum Glasmantel besonders stabil ausgeführt war. Seine Luftkapazität betrug rund 100 cm. Der Messkondensator hatte ein effektives Messgebiet von etwa 20 cm und die Ablesung konnte an dem in Grad geteilten, 180° umfassenden Teilkreis vom Durchmesser 38 cm, mit Leichtigkeit auf $^1/_{10}$° ausgeführt werden. Es entspricht dies einer Änderung der DK von 0·0001225, die Einstellungsschärfe ist jedoch bei der gewählten Anordnung bedeutend grösser. Es zeigte sich nun, dass etwa im Falle des Chlorcyclohexans Messungen in $^1/_{100}$ mol. Lösung gut möglich waren, und dass bei Substanzen mit grösseren Momenten Messungen bei noch kleineren Konzentrationen ausgeführt werden konnten. Während wir früher mit einem ε-Wert des Benzols bei 18° C von 2·241 gerechnet haben, benutzen wir jetzt den von Hartshorn und Oliver[2]) gegebenen Wert von 2·2951.

Die Messresultate.

Mit Hilfe der neuen Apparatur wurden zunächst die Momente einiger Cyclohexanderivate bestimmt. Die grösste Zahl der ge-

[1]) O. Hassel und E. Næshagen, Zur Temperaturabhängigkeit der elektrischen Momente „biegsamer" Moleküle (Z. physikal. Ch. (B) 8, 357. 1930). [2]) L. Hartshorn und D. A. Oliver, Pr. Roy. Soc. (A) **123**, 664. 1929.

messenen Präparate verdanken wir der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Dr. K. v. AUWERS in Marburg. Dieselben lagen nur in kleineren Mengen vor (meistens 1 bis 1·5 g) und stellen seinerseits sehr sorgfältig gereinigte Präparate dar, die allerdings mehrere Jahre aufgehoben worden sind. Von einer erneuten Reinigung musste wegen der kleinen vorhandenen Mengen abgesehen werden.

1. Alkohole.

Das gemessene Cyclohexanol ist ein Präparat der Firma Rhône-Poulenc, das zur Entfernung vorhandener Wasserspuren einer zweimaligen Vakuumdestillation unterworfen wurde und das danach einen Schmelzpunkt von 23·5° C zeigte. Das 4-Methylcyclohexanol wurde uns vor 2 Jahren von der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen a. Rh., gütigst zur Verfügung gestellt und zeigte richtigen Siedepunkt. Dieses Präparat ist übrigens schon vor nahezu 2 Jahren gemessen worden[1]) und es wurde jetzt wie damals eine elektrisches Moment von 1·71 gefunden. Wir finden somit für die beiden untersuchten sekundären Alkohole Momente, die mit denjenigen der untersuchten aliphatischen Alkohole übereinstimmen, während J. W. WILLIAMS für diese beiden Substanzen höhere Werte (1·9) angibt[2]). Die Messung zweier tertiärer Alkohole, welche sich ebenfalls von Cyclohexan ableiten, nämlich 1,3,5-Trimethylcyclohexanol und 1,2,4,5-Tetramethylcyclohexanol (Präparate, die von K. v. AUWERS dargestellt sind), ergaben jedoch merklich höhere Werte (1·86 und 1·94), was die Vermutung nahelegen könnte, dass auch in der aliphatischen Reihe die tertiären Alkohole ein grösseres Moment zeigen als die sekundären. Obwohl C. P. SMYTH und R. W. DORNTE[3]) im Falle des Trimethylcarbinols $[(CH_3)_3C(OH);\ \mu = 1{\cdot}65]$ gezeigt haben, dass dies nicht der Fall ist, haben wir trotzdem ein Paar tertiäre aliphatische Alkohole gemessen, nämlich Tripropylcarbinol und Dimethyläthylcarbinol[4]), und in beiden Fällen Werte bekommen, die mit dem von SMYTH und DORNTE gefundenen Wert zusammenfallen (1·65, 1·66; vgl. Tabelle 1).

2. Acetate.

Das Acetat des Cyclohexanols haben wir selbst dargestellt und gereinigt. Dasselbe hat bei der Messung ein Moment von 1·90 ergeben,

[1]) O. HASSEL und E. NÆSHAGEN, Tidsskr. Kjem. Bergv. **1930**. [2]) J. W. WILLIAMS, J. Am. chem. Soc. **52**, 1831. 1930. [3]) C. P. SMYTH und R. W. DORNTE, J. Am. chem. Soc. **53**, 545. 1931. [4]) Präparate aus der Sammlung des Chemischen Instituts, gut getrocknet und fraktioniert, einwandfreie Siedepunkte ergebend.

also eben von der Grösse, welche man nach den Erfahrungen über entsprechende Ester der aliphatischen Reihe erwarten musste. Sodann haben wir aus technisches Chinit das 1,4-Cyclohexandioldiacetat vom Smp. 102·5° dargestellt und das elektrische Moment gemessen. Von dieser Substanz ist es bekannt, dass ihre Moleküle in der festen Phase ein Symmetriezentrum besitzen[1]). Das elektrische Moment des in Benzol gelösten Moleküls war, wie man übrigens erwarten musste, keineswegs Null, sondern hatte eine mittlere Grösse (1·46).

3. Ketone.

In der Sammlung von Präparaten, die uns Herr Prof. v. Auwers zur Verfügung gestellt hatte, befanden sich vier Ketone, die sich von Cyclohexan ableiten. Zwei dieser Verbindungen, nämlich 3,4-Dimethylcyclohexanon und 2,4,5-Trimethylcyclohexanon, haben μ-Werte, die mit demjenigen übereinstimmten, den man früher für Cyclohexanon sowie für Menthon gefunden hat (2·8)[2]), während zwei andere, 3,3′-Dimethylcyclohexanon und 3,5-Dimethylcyclohexanon, einen etwas höheren Wert (2·9) lieferten (siehe die Zusammenstellung der Tabelle 3). Es scheint uns völlig ausgeschlossen, dass dieser letztere Befund eine Folge einer Unsicherheit der Messungen sein kann. Eine Nachprüfung an neuem Material erscheint immerhin hier wie im Falle der genannten hydroaromatischen tertiären Alkohole sehr wünschenswert. Das Beispiel des Dimethylcyclohexanons zeigt wieder einmal die Einwirkung einer der Carbonylgruppe benachbarten doppelten $C=C$-Bindung auf das Moment[3]).

4. Chlorcyclohexan.

Es wurde im Anschluss an die oben erwähnten Messungen auch einige neue Messungen an Chlorcyclohexan mit der neuen Apparatur ausgeführt (Tabelle 4). Aus der Fig. 2, in der die neu gemessenen Punkte als Kreuze, die früher gemessenen als mit Ringen versehene Kreuze gezeichnet sind, ersieht man, dass die neuen Messungen unsere frühere Extrapolation auf $c=0$ vollauf bestätigen, so dass wir immer noch auf ein Moment des Chlorcyclohexans von $2·1 \cdot 10^{-18}$ kommen. Die Unabhängigkeit der Molpolarisation von der Konzentration innerhalb eines ziemlich weiten Konzentrationsgebiets ist hier wie im Falle des Chlorbenzols sehr ausgeprägt[4]). Wir möchten bemerken, dass das

[1]) T. N. White, Z. Krist. **80**, 14. 1931. [2]) H. L. Donle u. G. Volkert, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 60. 1930. [3]) Vgl. z. B. Zimtaldehyd $\mu=3·7$, Benzalaceton $\mu=3·3$ usw. [4]) Vgl. hierzu die neue Arbeit von Horst Müller, Physikal. Z. **33**, 731. 1932.

gemessene Präparat dasselbe war, welches wir schon früher gemessen haben und seinerseits von uns selbst aus Cyclohexanol und Salzsäure dargestellt worden ist. Dasselbe Präparat wurde Herrn Prof. J. W. WILLIAMS übersandt, der es durch seinen Assistenten Herrn MAYER

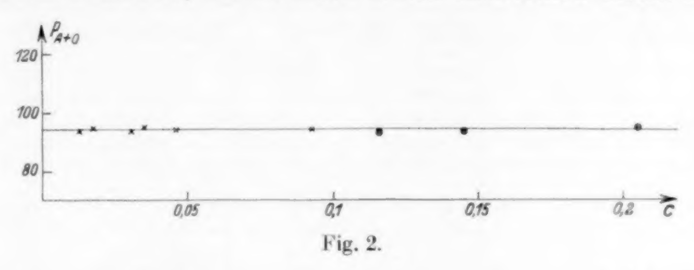


Fig. 2.

neu messen liess. Die Messung von MAYER ergibt ein Moment von 2·21, so dass sein Ergebnis immer noch ausserhalb der Messgenauigkeit von dem unserigen abweicht[1]). Die Nichtübereinstimmung kann jedoch, wie wir jetzt wissen, nicht auf Verschiedenheit der gemessenen Präparate zurückgeführt werden.

Die experimentellen Daten.

Die Daten werden in der Form gebracht, wie wir es früher immer gemacht haben. Es wird für jede Konzentration ein P_{A+O}-Wert ermittelt und hieraus graphisch auf unendliche Verdünnung extrapoliert[2]).

Tabelle 1.

Molarität	$\Delta\varepsilon$	ε	p	Δp_E	P_{A+O}
1. Cyclohexanol. $H_2C\langle(CH_2\,CH_2)(CH_2\,CH_2)\rangle HCOH$. Smp. 23·5° C.					
0·09092	0·0330	2·3281	0·30686	0·00023	61·2
0·1709	0·0620	2·3571	0·31147	0·00043	60·7
0·2623	0·0967	2·3918	0·31691	0·00066	61·2

$P^{\infty}_{A+O} = 61$. $\mu = 1·69$ Debye.

---

[1]) Das ursprüngliche Resultat von WILLIAMS stimmt mit dem neuen Ergebnis MAYERS überein, indem seine Messungen 2·25 ergeben haben. [2]) Im Anschluss an einen früher gemachten Vorschlag (Z. physikal. Ch. (B) **12**, 80, Anm. 3. 1931) — sowie den in „Physik.-Chem. Taschenbuch", Band 1 (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1932), S. 123 gemachten Vorschlag — schreiben wir für 10^{-18} elektrostat. Einh. 1 Debye.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Molarität	$\Delta\varepsilon$	ε	p	Δp_E	P_{A+O}
2. *p*-Methylcyclohexanol. $CH_3CH\langle\begin{matrix} CH_2 & CH_2 \\ HC_2 & CH_2 \end{matrix}\rangle CHOH$. Sdp. 171° C.					
0·1201	0·0419	2·3370	0·30828	0·00035	59·2
0·1776	0·0617	2·3568	0·31142	0·00052	58·7
0·2382	0·0821	2·3772	0·31463	0·00070	58·0
$P^{\infty}_{A+O} = 62$. $\mu = 1·71$ Debye.					
3. 1, 3, 5-Trimethylcyclohexanol (1). $H_2C\langle\begin{matrix} CH_3CH & CH_2 \\ CH_3CH & CH_2 \end{matrix}\rangle C\langle\begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix}$					
0·07000	0·0295	2·3246	0·30629	0·00036	73·3
0·1333	0·0561	2·3512	0·31054	0·00055	71·8
0·2082	0·0884	2·3835	0·31562	0·00093	72·2
$P^{\infty}_{A+O} = 73·5$. $\mu = 1·86$ Debye.					
4. 1, 2, 4, 5-Tetramethylcyclohexanol (1). $CH_3CH\langle\begin{matrix} CH_2 & CH_3CH \\ CH_3CH & CH_2 \end{matrix}\rangle C\langle\begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix}$					
0·1003	0·0466	2·3417	0·30903	0·00048	79·7
0·1209	0·0561	2·3512	0·31054	0·00054	79·1
0·1380	0·0645	2·3596	0·31186	0·00062	79·4
$P^{\infty}_{A+O} = 80$. $\mu = 1·94$ Debye.					
5. Dimethyläthylcarbinol. $(CH_3)_2C\langle\begin{matrix} C_2H_5 \\ OH \end{matrix}$ Sdp. 102° bis 103° C.					
0·07951	0·0255	2·3206	0·30565	0·00042	57·2
0·1373	0·0432	2·3383	0·30848	0·00073	56·0
0·2022	0·0631	2·3582	0·31164	0·00108	55·3
$P^{\infty}_{A+O} = 59$. $\mu = 1·66$ Debye.					
6. Tripropylcarbinol. $(C_3H_7)_3COH$. Sdp. 191° bis 192° C.					
0·07894	0·0241	2·3192	0·30543	0·00054	56·5
0·1439	0·0435	2·3386	0·30853	0·00100	55·7
0·1977	0·0588	2·3539	0·31096	0·00137	54·7
$P^{\infty}_{A+O} = 58$. $\mu = 1·65$ Debye.					

Tabelle 2.

Molarität	$\Delta\varepsilon$	ε	p	Δp_E	P_{A+O}
1. Cyclohexylacetat. $C_6H_{11}OCOCH_3$. Sdp. 172·5° bis 173° C.					
0·1278	0·0555	2·3506	0·3104	0·0005	73·6
0·1659	0·0731	2·3682	0·3132	0·0007	74·7
0·2498	0·1077	2·4028	0·3186	0·0010	72·5
0·3790	0·1630	2·4581	0·3271	0·0015	71·5
$P^{\infty}_{A+O} = 77$. $\mu = 1·90$ Debye.					
2. Chinitdiacetat. $C_6H_{10}(OCOCH_3)_2$. Smp. 102·5° C.					
0·1076	0·0278	2·3229	0·3060	0·0005	46·5
0·1309	0·0332	2·3283	0·3069	0·0006	45·8
0·1833	0·0468	2·3419	0·3091	0·0007	45·3
0·2626	0·0719	2·3670	0·3130	0·0012	48·4
0·3232	0·0881	2·3832	0·3156	0·0014	48·0
$P^{\infty}_{A+O} = 45$. $\mu = 1·46$ Debye.					

Tabelle 3.

Molarität	$\Delta\varepsilon$	ε	p	Δp_E	P_{A+O}
1. 3,3'-Dimethylcyclohexanon (1). CH_2 CH_2 / H_2C ⟨ ⟩ $C=O$ / C CH_2 / CH_3 CH_3					
0·06784	0·0747	2·3698	0·31347	0·00027	180·1
0·07607	0·0844	2·3795	0·31499	0·00030	181·0
0·09519	0·1063	2·4014	0·31840	0·00038	181·3
$P^{\infty}_{A+O} = 181$. $\mu = 2·92$ Debye.					
2. 3,5-Dimethylcyclohexanon (1). CH_2 $C=O$ / CH_3CH ⟨ ⟩ CH_2 / CH_2 $CHCH_3$					
0·05415	0·0575	2·3526	0·31076	0·00020	174·3
0·09087	0·0956	2·3907	0·31674	0·00033	171·1
0·13298	0·1403	2·4354	0·32362	0·00048	169·8
$P^{\infty}_{A+O} = 178$. $\mu = 2·89$ Debye.					
3. 3,4-Dimethylcyclohexanon (1). CH_3CH CH_2 / CH_3CH ⟨ ⟩ $C=O$ / CH_2 CH_2					
0·06031	0·0627	2·3578	0·31158	0·00021	170·3
0·07467	0·0780	2·3731	0·31399	0·00025	170·3
0·09148	0·0960	2·3911	0·31680	0·00030	170·3
0·13854	0·1467	2·4418	0·32460	0·00049	170·1
$P^{\infty}_{A+O} = 170·5$. $\mu = 2·83$ Debye.					

Tabelle 3 (Fortsetzung).

4. 2, 4, 5-Trimethylcyclohexanon (1). $CHCH_3$ / CH_3CH — CH_2 / $C=O$ / CH_2 — $CHCH_3$ (Ring)

Molarität	$\Delta\varepsilon$	ε	p	Δp_E	P_{A+O}
0·05654	0·0569	2·3520	0·31066	0·00020	165·2
0·08479	0·0860	2·3811	0·31524	0·00026	164·9
0·1020	0·1038	2·3989	0·31801	0·00031	164·7
0·1534	0·1580	2·4531	0·32631	0·00043	164·4

$P^{\infty}_{A+O} = 165{\cdot}7$. $\mu = 2{\cdot}79$ Debye.

5. 3, 5-Dimethylcyclohexen (5—6) on (1). H_2C / CH_3C — CH / $C=O$ / CH_3CH — CH_2 (Ring)

Molarität	$\Delta\varepsilon$	ε	p	Δp_E	P_{A+O}
0·06952	0·1336	2·4287	0·32260	0·00012	304·9
0·08443	0·1628	2·4579	0·32704	0·00014	303·9
0·11111	0·2166	2·5117	0·33506	0·00019	303·6
0·13083	0·2572	2·5523	0·34099	0·00022	303·4

$P^{\infty}_{A+O} = 305$. $\mu = 3{\cdot}79$ Debye.

Tabelle 4.

Chlorcyclohexan. Sdp. 141° C.

Molarität	$\Delta\varepsilon$	ε	p	Δp_E	P_{A+O}
0·01174	0·0065	2·3016	0·30259	0·00003	93·7
0·01762	0·0099	2·3050	0·30314	0·00005	94·7
0·03088	0·0173	2·3124	0·30433	0·00008	93·6
0·03523	0·0200	2·3151	0·30477	0·00009	94·8
0·04632	0·0262	2·3213	0·30576	0·00012	94·1
0·09264	0·0526	2·3477	0·30998	0·00024	93·9

$P^{\infty}_{A+O} = 94$. $\mu = 2{\cdot}10$ Debye.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.

November 1932.

Eine Prüfung der „Tunneltheorie“ der heterogenen Katalyse am Beispiel der Hydrierung von Styrol.

Von

E. Cremer und M. Polanyi.

(Eingegangen am 18. 8. 32.)

Wenn eine katalytische Hydrierung auf dem Wege des „Tunneleffekts“ verlaufen sollte, müsste die Geschwindigkeit für das schwerere Wasserstoffisotop sehr viel langsamer sein als für das leichtere. Wenn mehrere Liter Wasserstoff bis auf einen kleinen Rest verbraucht werden, so müsste in diesem das schwerere Isotop zurückbleiben. Bei der Hydrierung von Styrol ist dies nicht der Fall. Theoretisch zeigt sich, dass genauere Versuche dieser Art geeignet sind, um nachzuweisen, ob die rein mechanische Beschreibung der chemischen Umsetzung ausreicht, oder nennenswerte Abweichungen im Sinne der Quantenmechanik vorliegen.

Nach einer Auffassung, die von Born und Franck[1]) vor etwa 2 Jahren angeregt und von Born und Weisskopf[2]) näher ausgeführt worden ist, könnte die Wirkung eines festen Katalysators darin bestehen, dass durch die Adsorption die Reaktionsteilnehmer solange in enger Benachbarung festgehalten werden, dass sich die Wahrscheinlichkeit für eine quantenmechanische Durchstossung des trennenden Energieberges („Tunneleffekt“) zu beträchtlicher Höhe entwickeln kann. Gemäss dieser „Tunneltheorie“ hätte man sich bei einer katalytischen Hydrierung vorzustellen, dass die Wasserstoffatome aus ihrer Adsorptionsverbindung mit dem Katalysator in eine neue Ruhelage übergehen, die sie im hydrierten Produkt einnehmen, was sich formelmässig etwa folgendermassen darstellen lässt:

$$K{-}^{H}_{H} + R-C=C-R' = K + R-CH-CH-R'.$$

Die Frage, ob die beiden Wasserstoffatome gleichzeitig oder nacheinander übertragen werden, lassen wir hier ausser Betracht, da sie für das Ergebnis nicht wesentlich ist, und beschränken unsere Betrachtung daher auf den einfachen Fall des Übergangs eines einzelnen H-Atoms.

Wir wollen zunächst zeigen, dass die Tunneltheorie für die beiden Isotopen des Wasserstoffs mit den Massen 1 und 2 eine erheblich verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit fordern würde.

[1]) M. Born und J. Franck, Nachr. Götting. Ges. **1930**, II. 77. [2]) M. Born und V. Weisskopf, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 206. 1931.

Die Übergangswahrscheinlichkeit Γ des Wasserstoffatoms ergibt sich nach der BORN- und WEISSKOPFschen Näherung als

$$\Gamma = 10^{18} \frac{P^l}{l!} e^{-P},$$

wobei l die Quantenzahl der Schwingungen im Endzustand bedeutet, und P durch den Ausdruck gegeben ist:

$$P = \frac{4 \pi^2 \mu \nu_1 \nu_2}{h (\nu_1 + \nu_2)} a^2.$$

a ist der Abstand, der die Ausgangslage des Wasserstoffatoms von seiner Endlage im Moment des Übergangs trennt. ν_1 und ν_2 sind die Oszillationsfrequenzen im Ausgangs- und Endzustand. μ ist die effektive Masse, von der angenommen wird, dass sie im Anfangszustand und Endzustand gleich ist. Dies ist in unserem Fall ausreichend erfüllt, da in beiden Zuständen das Atom an ein grössenordnungsmässig schwereres Gebilde gebunden ist, die effektive Masse also nur wenig kleiner ist als die des Atoms selbst.

Bezüglich der Grösse des Zahlenfaktors, 10^{18}, verweisen wir auf die Originalarbeit und bemerken hier nur, dass sich sein Betrag nicht nennenswert ändert, wenn man die Masse des einen Isotops durch die des anderen ersetzt. Übrigens ist das Ergebnis gegen etwaige Schwankungen dieses Faktors sehr unempfindlich.

Eine wesentliche Verschiedenheit wird dagegen das μ aufweisen, indem sich die Isotopen im Betrage von 1:2 unterscheiden, desgleichen auch die Frequenzen ν, welche (da die Federkraft dieselbe ist) sich im Verhältnis $\sqrt{2}:1$ ändern.

Wir erhalten also für das gewöhnliche Wasserstoffatom:

$$P_{\mathrm{I}} \approx 30\, a^2,$$

wenn für die Eigenschwingungen der beiden Gleichgewichtslagen Wellenlängen von etwa 5 μ angenommen werden, und für das schwerere Isotop:

$$P_{\mathrm{II}} \approx \sqrt{2}\, 30\, a^2.$$

Die entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten sind demnach:

$$\Gamma_{\mathrm{I}} \approx 10^{18} \frac{(30\, a^2)^{l_{\mathrm{I}}}}{l_{\mathrm{I}}!} e^{-30\, a^2},$$

$$\Gamma_{\mathrm{II}} \approx 10^{18} \frac{(\sqrt{2}\, 30\, a^2)^{l_{\mathrm{II}}}}{l_{\mathrm{II}}!} e^{-\sqrt{2}\, 30\, a^2}.$$

Da die Bindungskräfte der beiden Isotopen identisch sind, so muss auch a für beide übereinstimmen. Was die Quantenzahl l anlangt, so kann diese bei der in Frage kommenden Grösse der Schwin-

gungsquanten nur ganz niedrige Werte haben, weil die Wärmetönung bei der Hydrierung (etwa 9000 cal pro Atom) nicht ganz doppelt so gross ist als ein Oszillationsquant einer C—H-Bindung, das etwa 5000 cal beträgt. Daher wird auch die Differenz zwischen den l-Werten für beide Isotopen nicht gross sein, ihr Verhältnis ist umgekehrt dem der Oszillationsfrequenzen, nämlich $1:\sqrt{2}$. Es ergibt sich schliesslich das Verhältnis

$$\alpha = \frac{\Gamma_{\text{I}}}{\Gamma_{\text{II}}} = (30\,a^2)^{l_{\text{I}} - l_{\text{II}}} \sqrt{2}^{\,-l_{\text{II}}} \cdot \frac{l_{\text{II}}!}{l_{\text{I}}!}\, e^{(\sqrt{2} - 1)\,30\,a^2}.$$

Soll Γ_{I} einen experimentell gut messbaren Wert haben, so muss dieser in der Nähe der Einheit liegen, woraus für $l_{\text{I}} = 1$: $a^2 \approx 1{\cdot}5$ Å^2, für $l_{\text{I}} = 2$: $a^2 \approx 1{\cdot}6$ Å^2 folgt. Somit ist

für			
	$l_{\text{I}} = 1$	$l_{\text{I}} = 2$	$l_{\text{I}} = 2$
	$l_{\text{II}} = 2$:	$l_{\text{II}} = 2$:	$l_{\text{II}} = 3$:
	$\alpha = 2{\cdot}4 \cdot 10^6$;	$\alpha = 1{\cdot}8 \cdot 10^8$;	$\alpha = 7{\cdot}7 \cdot 10^6$.

Diese Abschätzung zeigt, dass das schwerere Isotop praktisch überhaupt nicht abreagieren sollte bei Bedingungen, unter denen der gewöhnliche Wasserstoff mit messbarer Geschwindigkeit reagiert.

Wir haben nun die Probe angestellt, ob diese Folgerung bei einem typischen Beispiel katalytischer Hydrierung zutrifft, nämlich bei der Hydrierung von Styrol zu Äthylbenzol an Palladium.

Eine Menge von etwa 3 Liter Wasserstoff, der im KIPPschen Apparat hergestellt war, wurde im Laufe von $1^1/_2$ Stunden in Portionen von 250 cm^3 in das etwa 300 cm^3 fassende Reaktionsgefäss eingelassen, in dem 100 g Styrol bei Zimmertemperatur mit einem Palladiumbariumsulfatkontakt geschüttelt wurden. Nach dem Einführen der letzten Portion wurde das Schütteln noch solange fortgesetzt, bis der Partialdruck des Wasserstoffs (+ Luftreste) im Reaktionsraum auf etwa 5 mm abgefallen (etwa 2 Stunden), und dieser letzte Gasrest in eine Hochvakuumapparatur gepumpt worden war (5 Minuten). Die im Styrol oder im Palladium noch gelöste geringfügige Menge des Wasserstoffs wurde durch Abdestillieren des Styrols und Erhitzen des trockenen Palladiums frei gemacht.

Der so gewonnene Wasserstoff enthielt in sehr wechselnden Mengen Luftreste (entsprechend einer Verunreinigung des angewandten Wasserstoffs von einigen Zehntel Promille). Zur Reinigung und gleichzeitigen Bestimmung der wahren Menge des Restwasserstoffs wurde das übriggebliebene Gas mehrmals durch ein mit flüssigem Wasserstoff

gekühltes U-Rohr gepumpt. Vier von den ausgeführten Versuchsreihen konnten zur Entscheidung unserer Frage herangezogen werden.

Bei einem Versuch (Nr. 1) stellte sich heraus, dass das Restgas nur 2% Wasserstoff enthielt. Es waren in diesem Fall von 2700 cm³ nur 0·005 cm³ Wasserstoff übriggeblieben, während die Ausgangsmenge (bei Annahme des Atomverhältnisses 1:30000[1])) 0·09 cm³, also 18mal soviel Wasserstoff von der Masse 2 enthalten musste. Es zeigte sich also, dass jedenfalls auch der grössere Teil des Wasserstoffs von der Masse 2 mit verbraucht wird.

Bei Versuch 2 liess man 3200 cm³ Wasserstoff bis auf einen Rest von 1·25 cm³ abreagieren. Dieses Restvolumen sollte 0·21 cm³, also 16%, Wasserstoffmoleküle der Masse 3 (H_2^{III}) enthalten, falls der schwerere Wasserstoff nicht reagiert.

In Versuch 3 und 4 wurde ebenfalls von 3200 cm³ Wasserstoff ausgegangen, und ein Rest von 2·7 bzw. 2·0 cm³ zurückbehalten. Das entspräche einem möglichen Gehalt an H_2^{III}-Molekülen von 7·9 bzw. 10·6%.

Eine einfache Methode, um Konzentrationen von H_2^{III}-Molekülen in der oben angeführten Grössenordnung zu bestimmen, besteht in der Messung der Änderung der Wärmeleitfähigkeit, worauf zuerst von Herrn Dr. P. Harteck in einer mündlichen Besprechung hingewiesen wurde. Eine elementare Überlegung zeigt, dass sich die Leitfähigkeiten der Moleküle H_2^{II} und H_2^{III} umgekehrt wie die Wurzeln aus den Massen, also wie $\sqrt{3}:\sqrt{2}$, verhalten müssen. Reines H_2^{III}-Gas muss also gegenüber gewöhnlichem Wasserstoff eine um 22% schlechtere Wärmeleitfähigkeit besitzen.

Die Messanordnung, die wir benutzten, war im wesentlichen dieselbe, wie sie Bonhoeffer und Harteck[2]) für die Messung der *o*- und *p*-Wasserstoffkonzentrationen verwendeten. Da wir wegen der geringen Wasserstoffmengen, die uns zur Verfügung standen, mit sehr niedrigen Drucken arbeiten mussten — 1·5 bis 3 mm, die mittels eines McLeod-Manometers auf ±0·001 mm genau gemessen wurden —, war es günstig, dickere Drähte zu nehmen, um nicht zu starke Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit zu erhalten. Wir benutzten eine Spirale aus etwa 0·1 mm starkem Platindraht, die sich in einem aussen mit schmelzendem Eis gekühlten Gefäss befand und mit einem Strom

[1]) Schätzung von W. Bleakney; vgl. H. C. Urey, F. G. Brickwedde, G. M. Murphy, Physic. Rev. **40**, 464. 1932. [2]) K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 113. 1929.

von 0·33 Amp. auf 70° bis 90° erhitzt wurde. Der Widerstand der Spirale bei Eistemperatur war 2 Ohm, bei etwa 70° betrug er 2·5 Ohm. Die Differenz von 0·5 Ohm liess sich bei verschiedenen Füllungen mit gewöhnlichem Wasserstoff, natürlich unter Berücksichtigung der Druckabhängigkeit, bis zu 1‰ Genauigkeit reproduzieren. Es hätte sich also ein Gehalt von mehr als 0·5% eines Gases mit 22% geringerer Leitfähigkeit in den Messungen bemerkbar machen müssen.

Die bei Versuch 2 übriggebliebene Wasserstoffmenge war nicht ausreichend zum Erzielen eines für die Messung günstigen Druckes. Sie wurde daher mit der Restmenge des Versuchs 3 gemischt. Bei diesem Gemisch war der Erwartungswert 10% H_2^{III}. Weder bei diesem, noch bei dem Rest des Versuchs 4 (10·6%) konnte innerhalb der angegebenen Versuchsgenauigkeit eine Verschiedenheit der Leitfähigkeit gegenüber gewöhnlichem Wasserstoff nachgewiesen werden.

Setzt man die Hydrierung des Styrols nach der ersten Ordnung an, so ist

$$-\log \varepsilon = kt,$$

wobei ε den Quotienten der Endkonzentration zur Anfangskonzentration bedeutet. Dieser ist in unserem Falle für den leichteren Wasserstoff:

$$\varepsilon_1 = \frac{2}{3200}$$

und für den schwereren Wasserstoff

$$\varepsilon_2 \leq \frac{1}{20}.$$

Demnach ist der experimentell gefundene Wert für das Verhältnis der Geschwindigkeiten

$$a = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\log \varepsilon_1}{\log \varepsilon_2} \leq 2·5.$$

Der Unterschied in den Geschwindigkeiten ist also in unserem Fall um 6 Zehnerpotenzen kleiner als von der Tunneltheorie gefordert wird.

Zur genaueren Bestimmung des H_2^{III}-Gehalts ist eine Untersuchung mittels des Massenspektrographen geplant.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden im Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführt. Wir möchten an dieser Stelle Herrn Oberregierungsrat Dr. MEISSNER für die liebenswürdige Bereitstellung von Räumen und Geräten des Kältelaboratoriums bestens danken, sowie der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Mittel zur Beschaffung des flüssigen Wasserstoffs.

Nachtrag bei der Korrektur.

Es war ursprünglich geplant, unmittelbar anschliessend weitere Versuche mitzuteilen, doch konnten wir diese bisher nicht durchführen. Es seien deshalb hier einige Bemerkungen angefügt, die für die zweite Mitteilung bestimmt waren, aber auch zur Erläuterung der vorliegenden Notiz nötig erscheinen.

1. Vor allem sei gesagt, dass die bisherigen Messungen nur beweisen, dass bei der Hydrierung von Styrol am Platinkontakt der die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmende Vorgang nicht nach dem Tunnelmechanismus verläuft. Nun könnte es sein, dass in diesem Falle die chemische Reaktion so schnell geht, dass sie für die Geschwindigkeit des Prozesses nicht massgebend ist, so dass wir sie gar nicht erfasst haben. Es gibt aber Hydrierungen — wie etwa die von gasförmigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen an aktivierter Kohle[1] —, bei denen die Geschwindigkeit nachweislich durch den chemischen Reaktionsprozess bestimmt ist. Bei Übertragung der obigen Untersuchungsweisen auf solche Fälle würde man also mit Sicherheit den chemischen Prozess selbst beobachten.

2. Ein merklicher Unterschied in den Geschwindigkeiten der Reaktion beider Wasserstoffisotopen ist auch dann zu erwarten, wenn die physikalischen Prozesse für die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmend sind. Z. B. würde bei einer bimolekularen Gasreaktion (etwa $H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ$) das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten dem Verhältnis der Stosszahl entsprechend mit einem Faktor $\sqrt{\frac{2}{3}}$ versehen sein, was bei der obigen Arbeitsweise eine Verschiebung des Isotopenverhältnisses in dem Wasserstoffrest um einen Faktor 4 bedingen und somit massenspektrographisch gut hervortreten würde.

3. a) Denkt man sich zunächst die Bewegungen der Atome, welche die chemische Reaktion ausmachen, im Sinne der klassischen Mechanik verlaufend, so würde hierbei ein ähnlicher Einfluss der Masse auftreten, wie bei der Stosszahl. Auf diesen wollen wir hier nicht näher eingehen und bloss bemerken, dass auch dieser sich nur in einem temperaturunabhängigen Faktor äussern würde, also die Aktivierungswärme unverändert liesse.

[1]) Vgl. C. Schuster, Trans. Farad. Soc. **28**, 406. 1932. Z. physikal. Ch. (B) **14**, 249. 1931.

b) Durch die Quantenmechanik werden ausser dem Tunneleffekt, den wir oben erörtert haben, noch weitere Modifizierungen der Reaktionsgeschwindigkeit hervorgerufen. Diese Effekte können nach Wigner[1]) in zwei Korrektionsglieder gefasst werden: Das eine ist die schon früher als Bestandteil der Aktivierungswärme erkannte Nullpunktsenergie, das andere ist eine von Wigner festgestellte Erleichterung der Überschreitung des Energiewalles, die man etwa als ein Durchlässigwerden der oberen Kante der Potentialschwelle bezeichnen kann.

Die Nullpunktsenergie kann sowohl die Wärmetönung beeinflussen, wie auch die Aktivierungswärme. Für erstere ist die Differenz der Nullpunktsenergie im Ausgangs- und Endzustand massgebend, für die letzteren die Differenz im Ausgangszustand und auf der Höhe des Übergangssattels.

Man orientiert sich über diesen Effekt am besten an Hand eines Zahlenbeispiels: Die Nullpunktsenergie vom Wasserstoff wird durch Verdopplung der Masse des einen Atoms im Verhältnis $\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$ herabgesetzt, also um rund 1500 cal. Die Nullpunktsenergie vom Chlorwasserstoff erniedrigt sich durch Einführung des Isotopen im Verhältnis $\frac{1}{\sqrt{2}}$, was 2000 cal ausmacht. Der Einfluss auf die Reaktion

$$Cl + H_2^{II} = ClH^{I} + H^{I} - 500 \text{ cal}$$

würde sich im Sinne der beiden Alternativen folgendermassen ergeben:

$$Cl + H_2^{III} = ClH^{I} + H^{II} - 2000 \text{ cal}, \quad (1)$$

$$Cl + H_2^{III} = ClH^{II} + H^{I} \pm 0. \quad (2)$$

In etwa ähnlichem Masse wird im allgemeinen die Aktivierungswärme betroffen sein: Für Verbindungen, die den schwereren Wasserstoff enthalten, ist wegen ihrer kleineren Nullpunktsenergie somit eine grössere Aktivierungswärme zu erwarten. Auch hier würde also wie bei dem Tunneleffekt das schwerere Isotop in der Reaktion zurückbleiben.

Den zweiten Effekt, der in dem Durchlässigwerden der Potentialkante besteht, hat Wigner in seiner erwähnten Arbeit für einen bestimmten Fall berechnet und festgestellt, dass er von gleicher Grössen-

1) E. Wigner, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 203. 1932.

ordnung ist wie der Einfluss der Nullpunktsenergie[1]). Der durchlässige Streifen wird schmaler, wenn die Masse schwerer wird. Auch zufolge dieses Effekts müsste also das schwerere Isotop eine nicht unerheblich grössere Aktivierungswärme aufweisen als das leichtere.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sowohl der rein mechanische Einfluss der schwereren Masse als auch die quantenmechanischen Effekte ein merkliches Zurückbleiben des schwereren Isotops bei chemischen Umsetzungen erwarten lassen. Man sieht aber, dass sowohl das Ausmass als auch die Art der Wirkung (namentlich auf die Aktivierungswärme) bei den verschiedenen Faktoren sehr unterschiedlich ist. Die Messung der Verschiebung des Isotopenverhältnisses erlaubt also zu unterscheiden, ob die Bewegung der Atome bei der chemischen Reaktion im wesentlichen durch die Bewegungsgleichungen der Mechanik beschrieben werden können, oder nennenswerte quantenmechanische Abweichungen vorkommen.

[1]) Bei Wigner laufen die beiden Effekte in entgegengesetzter Richtung, weil es bei seiner Betrachtung auf den Ausgangszustand nicht ankommt, so dass er nur die Nullpunktsenergie auf der Höhe des Sattels ins Auge zu fassen hat.

Über die logarithmische Beziehung zwischen den Konstanten der ARRHENIUSschen Gleichung.

Aktivierungsenergie der Dehydrierung des Cyclohexans in Gegenwart verschieden dargestellter Nickelkatalysatoren.

Von

A. A. Balandin.

(Aus dem Laboratorium für organische Chemie des Chemischen Forschungsinstituts der Staatsuniversität Moskau.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 10. 32.)

Es werden Daten für eine Reihe von Dehydrierungsreaktionen an verschiedenen Katalysatoren zusammengestellt, von denen einige neu bestimmt worden sind. Auf Grund deren wird auf das Bestehen eines logarithmischen Zusammenhanges zwischen den Konstanten der ARRHENIUSschen Formel bei dieser Reaktionsreihe geschlossen.

Es wird experimentell ein Fall gefunden, bei welchem zwischen der Aktivierungsenergie und der chemischen Wirkungsweise für katalytische Reaktionen ein Parallelismus zu beobachten ist.

1. Wie bereits in einer früheren Arbeit[1]) gezeigt wurde, lassen sich die Werte der Aktivierungsenergie Q bei der katalytischen Dehydrierung der sechsgliedrigen cyclischen Moleküle in drei Gruppen einteilen, in Abhängigkeit von der chemischen Natur der verwendeten Katalysatoren: Platin ($Q_{\text{Mittel}} = 18775$ kcal/Mol), Palladium (15780 kcal/Mol) und Nickel-Asbest (9850 kcal/Mol). Die weitere Untersuchung zeigte, dass man im Falle von Osmiumkatalysatoren[2]) Werte bekommt, welche je nach den Bedingungen der dritten oder zweiten Gruppe angehören. Bei der Dehydrierung von cyclischen Alkoholen und Ketonen[3]) reihen sich die erhaltenen Aktivierungsenergien in diese Gruppen nicht ein, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass jetzt zur Katalysatoroberfläche andere Atome (unter ihnen Sauerstoff) als im Falle von Kohlenwasserstoffen angezogen werden[4]). In all diesen Fällen bleibt es unklar, weshalb die Katalysatoren mit höherem Aktivierungswert, z. B. Platin und Palladium, gewöhnlich

---

[1]) ZELINSKY und BALANDIN, Z. physikal. Ch. **126**, 267. 1927. [2]) BALANDIN, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 49. 1930. [3]) BALANDIN, Bericht der III. Physikalisch-chemischen Konferenz 1930, S. 193 (russ.). [4]) BALANDIN, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 289. 1929. **3**, 167. 1929. J. allgem. Ch. (russ.) **2**, 166. 1932.

auch eine höhere Aktivität als die Katalysatoren mit kleineren Aktivierungswerten, z. B. Nickel, besitzen. Da die Aktivierungsenergie diejenige Energiegrösse darstellt, die aufzuwenden ist, um die Molekeln in einen reaktionsfähigen Zustand zu bringen, so wären allem Anschein nach gerade die entgegengesetzten Verhältnisse zu erwarten. Daraus ist der Schluss zu ziehen, dass in der kinetischen Formel von ARRHENIUS

$$k = k_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \tag{1}$$

dem vorexponentiellen Faktor eine grosse Bedeutung bei der Katalyse zukommt, insofern er den Einfluss der Aktivierungsenergie kompensiert.

In der letzten Zeit wurde von verschiedenen Seiten her (CONSTABLE, CREMER, SCHWAB[1]) darauf hingewiesen, dass zwischen den Konstanten k_0 und Q der ARRHENIUSschen Gleichung im Falle von analogen heterogenen Katalysatoren und Reaktionen ein Zusammenhang von der Form

$$\ln k_0 = aQ + b \tag{2}$$

besteht. Diesem Ausdruck haben die genannten Autoren eine theoretische Deutung vom Standpunkt der statistischen Verteilung der aktiven Zentren gegeben. Andererseits leiten ROGINSKY und ROSENKEWITSCH[2]) dieselbe Beziehung auf Grund allgemeiner wellenmechanischer Überlegungen ab, unabhängig vom Vorhandensein aktiver Zentren[3]).

Indessen liegt der Formel (2) noch ein verhältnismässig geringes Versuchsmaterial zugrunde. In diesem Zusammenhang war es von Interesse, zu verfolgen, inwieweit die Konstanten k_0 und Q in den von uns untersuchten und berechneten Fällen katalytischer Dehydrierung miteinander in Beziehung stehen.

Der Befund ist aus Fig. 1 zu ersehen, auf welcher log k_0 gegen die Aktivierungsenergie Q aufgetragen sind.

Man sieht, dass eine von der Formel (2) geforderte Gerade tatsächlich erhalten wird; die Punkte schwanken zwar um sie, ohne jedoch einen merklichen Gang zu zeigen.

[1]) CONSTABLE, Pr. Roy. Soc. (A) **108**, 355. 1926. CREMER, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 231. 1929. CREMER u. SCHWAB, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 243. 1929. SCHWAB, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 406. 1929. Vgl. GRIMM u. SCHWAMBERGER, Réun. Chim. physique, S. 214, Paris 1928. [2]) ROGINSKY und ROSENKEWITSCH, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 47. 1930. [3]) Für die Anwendbarkeit der Formel (2) auf nichtkatalytische Reaktionen sind Beispiele bei RIDEAL und TAYLOR, S. 44 bis 45 (New York 1926) gegeben. Vgl. GAPON, Ukrain. chem. J. **5**, 169. 1930. J. physik. Chem. **2**, 253. 1931 (russ.).

Die Berechnung nach der Formel (2) ist in Tabelle 1 gegeben. Hier sind die Daten für die Dehydrierungsreaktionen in der Reihenfolge der abnehmenden Werte von Q zusammengefasst[1]). Die letzte Spalte enthält die Grösse $\frac{Q}{\log k_0}$, welche als genügend konstant erscheint und im Mittel 2·05 beträgt. Somit ist hier die Formel (2) unter Benutzung der Koeffizienten

$$a = \frac{1}{2 \cdot 05 \cdot 10^3 \cdot 0 \cdot 4343} = 0 \cdot 00112; \quad b = 0$$

anwendbar.

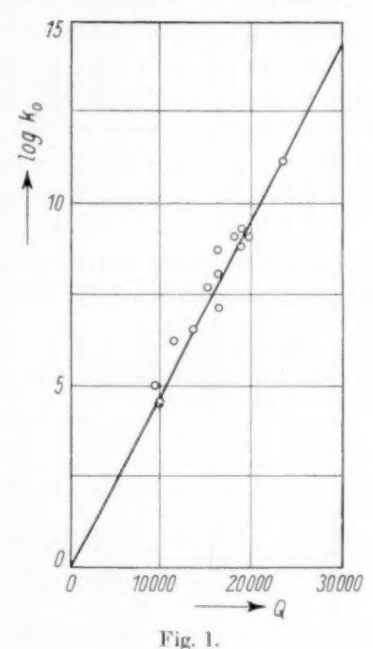


Fig. 1.

Die Zahlenwerte der Koeffizienten hängen selbstverständlich von den Masseinheiten ab; deshalb ist der Wert Null für b nur als ein Zufall anzusehen. Die k wurden als Prozentumsatz unter gegebenen Bedingungen gemessen; daher auch dieselbe Dimension für k_0. Es sind die direkt ermittelten k_0-Werte angegeben, ohne Umrechnung auf konstante äussere Versuchsbedingungen (Prozentsatz und Menge des Katalysators, seine Schichtlänge, Strömungsgeschwindigkeit), welch letztere sich in den verschiedenen Versuchen nicht viel voneinander unterschieden. In den ungünstigen Fällen, welche in der Tabelle ein paarmal auftreten, kann diese Inkonstanz den k_0-Wert höchstens um eine Zehnerpotenz verändern (also $\log k_0$ um 1), gewöhnlich aber um viel weniger. Dies ist jedoch für die Schlussfolgerungen belanglos.

Die beobachtete Gesetzmässigkeit wird somit innerhalb sehr weiter Grenzen erfüllt; k_0 ändert sich im grössten bisher für heterogene katalytische Reaktionen beobachteten Intervall von der Grössenordnung 10^7 ($k_0 = 1 \cdot 67 \cdot 10^{11}$ bis $k_0 = 3 \cdot 63 \cdot 10^4$).

[1]) Ich benutze die Gelegenheit, um in Tabelle 1 einige Schreibfehler zu berichtigen, die seinerzeit in der oben zitierten Abhandlung von ZELINSKY und BALANDIN mit unterlaufen sind. Die entsprechenden Berechnungen selbst sind auch damals mit richtigen Werten durchgeführt worden. Diese Schreibfehler waren für die Schlussfolgerungen belanglos, da ja nur die Aktivierungsenergien betrachtet wurden, welche richtig angegeben waren.

Tabelle 1.

Nr.	Substanz	Formel	Katalysator	Träger	Länge der Katalysatorschicht cm	Menge des Katalysators g	Strömungsgeschwindigkeit cm^3 in 5′ flüssig	Q beob.	k_0 beob.	$\frac{Q}{\log k_0} \cdot 10^{-3}$
1	$C_6H_{10}O$	= O	Pt, 30%	C	40	10	1·0	23710	$1·67 \cdot 10^{11}$	2·1
2	$C_5H_{11}N$	NH	Pt, 25%	Asb.	33	6·5	1·45	19930	$1·29 \cdot 10^{9}$	2·2
3	$C_{10}H_{18}$		Pt, 30%	Asb.	40	8	1·0	18990	$7·63 \cdot 10^{8}$	2·1
4	$C_{10}H_{18}$		Pt, 30%	C	40	10	1·0	18890	$2·50 \cdot 10^{9}$	2·0
5	C_6H_{12}		Pt, 25%	Asb.	33	8	1·45	18040	$1·07 \cdot 10^{9}$	2·0
6	C_6H_{12}		Pt, 25%	C	50	8	1·4	18040	$1·07 \cdot 10^{9}$	2·0
7	$C_{10}H_{18}$		Os, 25%	Asb.	30	7	1·0	16500	$1·49 \cdot 10^{7}$	2·3
8	$C_5H_{11}N$	NH	Pd, 42%	Asb.	33	7	1·45	16250	$6·03 \cdot 10^{8}$	1·9
9	C_6H_{12}		Ni, 23%	Al_2O_3	35	10	0·75	16230	$1·25 \cdot 10^{8}$	2·0
10	C_6H_{12}		Pd, 49%	Asb.	33	10	1·45	15300	$5·75 \cdot 10^{7}$	2·0
11	C_6H_{12}		Ni, 43%	TiO_2	35	6	1·5	13700	$3·77 \cdot 10^{6}$	2·1
12	$C_6H_{11}OH$	— OH	Pt, 30%	C	40	10	1·0	11620	$2·13 \cdot 10^{6}$	1·8
13	$C_{10}H_{18}$		Os, 25%	Asb.	30	7	1·0	10000	$4·07 \cdot 10^{4}$	2·2
14	$C_{10}H_{18}$		Ni, 72%	Asb.	40	8	1·0	9990	$3·63 \cdot 10^{4}$	2·2
15	C_6H_{12}		Ni, 76%	Asb.	33	25	1·45	9700	$1·43 \cdot 10^{5}$	1·9
									Mittel	2·05

Diese Gesetzmässigkeit besteht für Katalysatoren verschiedener chemischer Natur: Platin, Palladium, Nickel und Osmium. Die Natur der Dehydrierungsreaktion bleibt in allen betrachteten Fällen gleichfalls ohne Einfluss auf die Anwendbarkeit der Formel (2), da der Dehydrierung Moleküle von hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen, von stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, von Alkoholen und Ketonen unterworfen wurden. Die Temperatur der Katalysatordarstellung scheint auch keine merkliche Rolle zu spielen, da Nickel durch Reduktion mit Wasserstoff bei 320°, Platin und Palladium dagegen durch Reduktion mit Formaldehyd bei 0° bereitet wurden. Nach SCHWAB[1]) soll in diesem Falle das Verteilungsgleichgewicht der aktiven Zentren wegen Sinterungsvermeidung nicht eingetreten sein (CONSTABLES Fall).

Die betrachtete Gesetzmässigkeit wirft ein neues Licht auf die Erfahrungstatsache, auf welche im Anfang dieses Abschnitts hingewiesen wurde. Aus

$$\ln k_0 = aQ + b \quad \text{und} \quad \ln k = \ln k_0 - \frac{Q}{RT}$$

erhält man

$$\ln k = b - Q\left(\frac{1}{RT} - a\right)$$

oder

$$k = f \cdot e^{-Q\left(\frac{1}{RT} - a\right)}, \tag{3}$$

wobei $f = e^b$ bedeutet. Da in unserem Falle $a = 0{\cdot}00112$ den Wert von $\frac{1}{RT}$ (welch letzterer etwa in den Grenzen von $\frac{1}{2 \cdot 450} = 0{\cdot}001111$ bis $\frac{1}{2 \cdot 600} = 0{\cdot}000833$ variiert) überschreitet, so wird der Exponent bei e positiv. Das hat zur Folge, dass die Erhöhung der Aktivierungsenergie (bei konstanter Temperatur) zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit führt, und daher Platin und Palladium eine bessere katalytische Wirkung als Nickel ausüben müssen, obwohl ihnen eine grössere Aktivierungsenergie zukommt.

2. Der k_0-Wert enthält zweifellos auch die Grösse der Gesamtoberfläche des Katalysators. Stellt man Katalysatoren auf verschiedenen Trägern dar, so wird im Falle, dass die Träger oder die Darstellungsweise selbst den Charakter der Oberfläche nicht beeinflussen (Q unverändert), sich k_0 nur in Abhängigkeit von der Grösse der Oberfläche ändern. So gibt z. B. Platinkohle (Fall 4 der Tabelle 1) und Platinasbest (Fall 3) bei der Dehydrierung des Dekahydronaphthalins

[1]) G.-M. SCHWAB, Die Katalyse usw., S. 199, Berlin 1931.

fast die gleichen Werte von Q und des Temperaturkoeffizienten, während sich die Reaktionsgeschwindigkeiten dennoch etwa um das $3^1/_2$-fache voneinander unterscheiden; das bringt die Veränderung von k_0 mit sich.

Jedoch dürfte die Grösse der Gesamtoberfläche kaum die Grössenordnung von k_0 beträchtlich verändern. Die verschiedene Grösse der Gesamtoberfläche scheint die verhältnismässig geringen Abweichungen von der Geraden zu bestimmen, welche in Fig. 1 auftreten und in Tabelle 1 dadurch zum Ausdruck kommen, dass die Zahlen der letzten Spalte um einen Mittelwert schwanken. Deshalb stellt auch Formel (3) einen Idealfall dar, da sie nur bei völliger Konstanz von a, d. h. im Falle der Gleichheit der Gesamtoberflächen der Katalysatoren streng gültig wäre.

3. Im Zusammenhang mit den hier betrachteten Verhältnissen erscheint folgendes Versuchsergebnis von Interesse: Auf Aluminiumoxyd niedergeschlagenes Nickel (Katalysator nach ZELINSKY und KOMAREWSKY) zeigt bei der Dehydrierung von Cyclohexan eine Aktivierungsenergie, welche viel grösser ist, als bei in üblicher Weise auf Asbest aufgetragenem Nickel. Sie wurde zu 16230 kcal/Mol gefunden, ein Wert, welcher dem für Palladium festgestellten nahe gleich ist. Am bemerkenswertesten ist der Umstand, dass wir hier einem Parallelismus begegnen zwischen chemischer Wirkungsweise und der Grösse der Aktivierungsenergie. Nickel auf Aluminiumoxyd, welches seiner Aktivierungsenergie nach sich dem Palladium nähert, bekommt auch dem letzteren analoge chemische Eigenschaften, welche in reiner Cyclohexandehydrierung und Ausbleiben der Spaltung zu Methan bei höherer Temperatur (etwa 300°) bestehen. Der Unterschied in der chemischen Wirkungsweise wurde in der Arbeit von ZELINSKY und KOMAREWSKY[1]), in welcher dieser Katalysator beschrieben wurde, ausdrücklich hervorgehoben.

Die Änderung der Aktivierungsenergie weist darauf hin, dass die Nickeloberfläche beim Katalysator Aluminiumoxyd-Nickel im Vergleich mit gewöhnlichem Nickel eine nicht nur quantitative, sondern auch eine qualitative Veränderung erfährt; das widerspricht der Ansicht von ARMSTRONG und HILDITCH[2]), welche die Aktivitätserhöhung im Falle von Aluminiumoxyd-Nickelmischkatalysatoren bloss auf die Vergrösserung der Oberfläche zurückführen.

[1]) ZELINSKY und KOMAREWSKY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 668. 1924. [2]) ARMSTRONG und HILDITCH, Pr. Roy. Soc. (A) **103**, 586. 1923.

Ähnliche Verhältnisse sind auch für Nickel auf Titanoxyd zu beobachten. Die erhaltenen k_0- und Q-Werte für die erwähnten Nickelkatalysatoren treffen auf dieselbe Gerade, auf welcher auch die anderen Punkte liegen. Auf Tabelle 1 sind diese Werte fett gedruckt.

Experimenteller Teil.

Es wurde die Dehydrierungsgeschwindigkeit des Cyclohexans (chemisch rein, $n_{20} = 1{\cdot}4266$) in Gegenwart von Aluminiumoxyd-Nickel als Katalysator in ganz ähnlicher Weise wie in der zitierten Arbeit von ZELINSKY und BALANDIN gemessen. Die Apparatur wurde in einigen Einzelheiten verbessert.

Beschreibung der Apparatur.

Die Katalysatorschicht (35 cm) befand sich in einem 15 mm weiten Glasrohr, welches sich in einem mit Thermoregulator versehenen elektrisch geheizten Ofen *G* befand. Die Substratflüssigkeit trat aus einer selbsttätigen Einlassbürette *E* mit konstanter Geschwindigkeit ein. Bevor die Dämpfe den Katalysator erreichten, passierten sie zwecks besseren Temperaturausgleichs einen mit Glasscherben gefüllten 40 cm langen Teil des Rohres. Das andere Ende des Katalysierungsrohres führte über die Vorlage *H* zum Kühler *I* und endlich zum Gasmesszylinder *J*. Der zur Reduktion und Durchspülung des Katalysators dienende Wasserstoff wurde elektrolytisch durch erhitztes Palladiumasbest vom Sauerstoff und nach voraufgegangener Abkühlung mit konzentrierter Schwefelsäure von Wasser befreit. Der Apparat blieb stets mit Wasserstoff gefüllt.

Die Form der Einlassbürette *E* ist in Fig. 2 zu sehen. Bei geöffnetem Hahn *e* und geschlossenen Hähnen *a*, *b*, *c* und *d* kann die Flüssigkeit nicht ausfliessen; beim Öffnen von *c* müsste sie hingegen sehr schnell ausfliessen. Die Ausflussgeschwindigkeit wurde durch die Geschwindigkeit des Luftzutritts mittels eines mit Zeiger und Skala versehenen Schraubenverschlusses am Kautschukrohr reguliert. Die Hähne *a* und *b* dienten zum Füllen, Hahn *d* zur Entleerung der Bürette. Die Regulierung des Ausflusses mittels *e* wäre sehr grob und könnte ausserdem wegen der geringen Öffnung nicht genügend konstant gehalten werden.

Der Messzylinder *J* hatte ein konstantes unteres Niveau, was die Umrechnung bei der Reduktion des Gasvolumens zu N.T.P. erleichterte. Dieser Zylinder konnte mittels Wasserstrahlpumpe, die bei *i* angebracht wurde, bei geöffnetem Hahn *k* und gesperrten *h* und *j*

rasch mit Wasser gefüllt werden. Während des Versuchs blieb *i* gesperrt, *h*, *j* und *k* geöffnet. Man kann auch bei vermindertem Druck arbeiten, indem man *j* und *k* mit einer Pumpe verbindet und den Apparat mit einem Manometer versieht. Mit dieser Vorrichtung ist es sehr leicht, das Dichthalten des Apparats festzustellen, weil anderenfalls bei gesperrten *e* und *f* im Zylinder Luftblasen durchperlen.

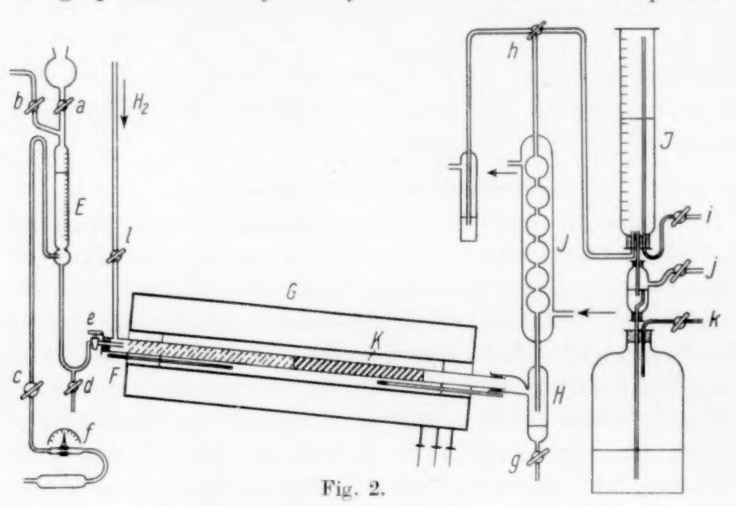


Fig. 2.

Ausführung der Versuche.

Nach Erreichung der erforderlichen Temperatur wurde Wasserstoff im Verlauf von 20 Minuten durchgeleitet und dann der Apparat durch den Dreiweghahn *h* mit dem Messzylinder verbunden und der Hahn *e* geöffnet. Nachdem die Wasserstoffentwicklung bei der Dehydrierung stationären Zustand erreicht hatte, wurden jede 5 Minuten Ablesungen an der Bürette und am Messzylinder gemacht. Der erste Teil des Katalysats, welcher sich vor Eintritt des stationären Zustands kondensierte, wurde verworfen. Nach Abschluss des Versuchs wurde durch *g* das gesammelte Katalysat abgelassen und sein Brechungsindex bestimmt.

Somit konnte der Umsatz nach dem Wasserstoffvolumen und nach dem Benzolgehalt in der Cyclohexan-Benzollösung des Katalysats bestimmt werden. Der Benzolgehalt wurde aus der Refraktion nach Pawlow[1]) berechnet. Die Übereinstimmung beider Zahlen bedeutet

[1]) Pawlow, J. Russ. Ges. [chem.] 58, 1311. 1926.

reine Dehydrierung und Abwesenheit von Methanspaltung des Cyclohexans. Ist dies nicht der Fall, so ist die Differenz zwischen diesen Zahlen ein Mass für die obige Nebenreaktion.

Versuchsergebnisse.

Der Katalysator wurde nach ZELINSKY und KOMAREWSKY bereitet (10 g, Schichtlänge 35 cm, 23 % *Ni*). Die Durchleitungsgeschwindigkeit betrug 0·75 cm³ in 5 Minuten. Die Geschwindigkeit der Dehydrierungswasserstoffentwicklung stellte sich nach 10 bis 15 Minuten vom Beginn des Versuchs bei allen Versuchstemperaturen konstant ein. Dies weist auf die Abwesenheit von irreversibler Vergiftung hin. Tabelle 2 enthält die als Beispiele bei der niedrigsten und bei der

Tabelle 2.

Versuch Nr. 18.
Temperatur 189·0 ± 0·5°.

Zeit in Min.	Ablesung am Messzylinder	Reaktionsgeschwindigkeit (5′)
15	130	—
20	141	11
25	153	12
30	165	12
40	189	13
45	200	11
50	212	12
		Mittel: 12

Versuch Nr. 21.
Temperatur 270·5°.

Zeit in Min.	Ablesung am Messzylinder	Reaktionsgeschwindigkeit (5′)
10	355	—
15	516	161
20	586	170
25	863	177
30	1038	165
35	1207	169
45	1376	169
45	1550	174
		Mittel 169

Tabelle 3. Dehydrierungskatalyse des Cyclohexans.
Aluminiumoxyd-Nickel als Katalysator.

Nummer des Versuches	T° C	V_{H_2} cm³ N.T.P. in 5′	n_D^{20} des Katalysats	Umsatz in % nach V_{H_2}	Umsatz in % nach n_D^{20}	Umsatz in % berechnet
18	189	12	1·4281	2·9	2·6	2·6
14	199·5	17	1·4283	3·3	3·7	3·8
19	212	23	1·4304	7·5	5·0	6·0
17	214·5	30	1·4298	6·1	6·5	6·5
20	225	38	—	—	8·2	9·2
15	229·5	48	1·4309	8·5	10·4	10·7
13	239	59	1·4334	13·2	12·1	14·5
16	260	132	1·4397	25·1	28·6	27·2
12 b	270	154	—	—	33·3	36·1
21	270·5	169	1·4452	33·5	36·6	36·6
12 a	271	172	—	—	37·2	37·1

höchsten Temperatur unmittelbar erhaltenen Versuchsergebnisse und dann Tabelle 3 das gesamte Versuchsmaterial in zusammengefasster Form.

In der fünften Spalte ist der gefundene Dehydrierungsumsatz in Prozenten nach dem Wasserstoff, in der sechsten nach der Refraktion angegeben. Die Zahlen stimmen innerhalb der Versuchsfehler genügend überein. Daraus folgt, dass keine merkliche Methanspaltung eintritt. In der siebenten Spalte ist der nach der ARRHENIUSschen Formel berechnete Prozentumsatz angegeben, welcher sich mit dem experimentellen praktisch deckt. Die Konstanten der ARRHENIUSschen Formel ermitteln sich zu $k_0 = 1.25 \cdot 10^8$, $Q = 16230$.

Analoge Versuche mit dem ähnlich dargestellten Katalysator $Ni + TiO_2$ (äquimolekulares Verhältnis) ergaben $k_0 = 3.77 \cdot 10^6$, $Q = 13700$, und auch keine merkliche Methanspaltung. Die Reaktion wurde bis 317° verfolgt. Dieser Katalysator zeigte eine geringere Aktivität als $Ni + Al_2O_3$.

Zusammenfassung.

1. Das Bestehen eines logarithmischen Zusammenhangs zwischen k_0 und Q in der ARRHENIUSschen Gleichung $k = k_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$ wird an katalytischen Dehydrierungsreaktionen geprüft und im weitesten bis jetzt untersuchten Intervall von k_0, das sich über die Grössenordnung 10^7 erstreckt, bestätigt gefunden.

2. Die Beziehung hat die Form $\ln k_0 = aQ + b$; in den angewandten Masseinheiten ist $a = 0.00112$ und $b = 0$. Ein so grosser Wert des Faktors bei Q im Falle der Dehydrierungskatalyse bringt es mit sich, dass die Katalysatoren mit hohen Aktivierungsenergien (Platin, Palladium) die aktivsten sind. Diese Folgerung stimmt mit dem Experiment überein.

3. Es werden für Nickel auf Aluminiumoxyd (Katalysator nach ZELINSKY und KOMAREWSKY) bei der Dehydrierungskatalyse des Cyclohexans die Werte $k_0 = 1.25 \cdot 10^8$ und $Q = 16230$ kcal/Mol gefunden, welche sich in dieselbe Gesetzmässigkeit einreihen. Ähnliches gilt für Nickel auf Titanoxyd.

4. Die Steigerung der Aktivierungsenergie von 9850 kcal/Mol bei gewöhnlichen Nickelkatalysatoren auf 16230 bei auf Aluminiumoxyd aufgetragenem Nickel zeigt, dass der Träger den eigentlichen Charakter der Nickeloberfläche stark verändert. Dies steht im Widerspruch mit der Ansicht von ARMSTRONG und HILDITCH.

5. Die Veränderung des Charakters der Oberfläche übt auch auf die chemische Wirkungsweise der Katalysatoren einen merklichen Einfluss aus. Das auf Aluminiumoxyd aufgetragene Nickel verliert die den üblichen Nickelkatalysatoren eigene Fähigkeit zur Methanabspaltung. Diese letztere Schlussfolgerung, die von ZELINSKY und KOMAREWSKY stammt, wird durch Vergleich der gasvolumetrischen und refraktometrischen Bestimmungen des Umsatzes bestätigt.

6. Wie seiner chemischen Wirkungsweise, so auch seiner Aktivierungsenergie nach, welche somit einen Parallelismus aufweisen, nähert sich der Aluminiumoxyd-Nickelkatalysator dem Palladiumkatalysator.

Über die *K*-Röntgenabsorptionsspektren einiger Chlorverbindungen in wässeriger Lösung. I[1]).

Von

Otto Stelling.

(Teilweise experimentell mitbearbeitet von F. Norling.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 11. 32.)

Es ist aus vielen Gesichtspunkten interessant zu untersuchen, ob und in welcher Weise der Übergang fest—Lösung auf die Röntgenabsorptionsspektren der leichteren Elemente in verschiedenen Verbindungen einwirkt. Es wird deshalb eine Methodik hierfür ausgearbeitet und zu Untersuchungen von *KCl*- und *NaCl*-Lösungen verwendet. Die erhaltenen Resultate werden kurz diskutiert.

In mehreren früheren Arbeiten ist gezeigt worden, dass die Röntgenabsorptionsspektren der leichteren Elemente eine gewisse Abhängigkeit von dem Molekülbau zeigen. Mit wenigen Ausnahmen beziehen sich indessen diese Untersuchungen auf chemische Individuen im festen Aggregatzustand. Jedoch sind bei Studien von Lösungen Resultate zu erwarten, die Interesse sowohl für die physikalische Chemie der Lösungen wie für das Verständnis des Absorptionsprozesses haben können. Es treten aber bei der Durchführung von solchen Studien mehrere Schwierigkeiten auf. So handelt es sich um relativ langwellige Röntgenstrahlen (etwa 4 bis 5 Å), die schon von der Luft ziemlich stark absorbiert werden. Es ist somit nötig im Vakuumspektrographen zu arbeiten, und die Schwierigkeit ist dann natürlich, eine Verdampfung des Lösungsmittels darin zu vermeiden. Die Absorptionsschicht muss sehr dünn sein, und wenn sie aus einer geschlossenen Küvette irgendeiner Art mit der Lösung bestehen soll, so muss das Material darin eine relativ schwache Eigenabsorption haben und doch druckstabil sein. Die Schichtdicke muss so abgepasst werden, dass eine passende Menge der absorbierenden Substanz pro Quadratzentimeter sich im Strahlengang befindet. Wenn man Lösungen verschiedener Konzentration untersuchen will, muss man natürlich die Schichtdicke grösser machen, je verdünnter die Lösung wird. Hierdurch ist eine Grenze für die Verdünnung gesetzt, weil die allgemeine Absorp-

[1]) Über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und *K*-Röntgenabsorptionsspektren. XI. X. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (B) **16**, 303. 1932.

tion des Lösungsmittels von einer gewissen Verdünnung ab relativ zu stark wird, um gute Absorptionskanten erhalten zu können.

Bisher sind nur zwei Untersuchungen veröffentlicht worden, wo diese Schwierigkeiten vorgelegen haben und in verschiedener Weise vermieden sind. Der Verfasser hat in einer kleinen Mitteilung[1]) einige Untersuchungen von wässerigen Chloridlösungen beschrieben, wo die Absorptionsschicht aus einem mit der Lösung befeuchteten Stück dünnen Seidenpapiers bestand, das in einem besonderen Halter zwischen zwei dünnen Gummihäutchen luftdicht eingespannt wurde. Don M. Yost[2]) hat in Upsala Manganchlorür- und Kaliumchromatlösungen untersucht. Dabei bestand die Schicht aus dünnen, mit der Lösung gefüllten und mit Wachs verschlossenen Quarzröhrchen, die nebeneinander in den Strahlengang gesetzt wurden. Obwohl die Röhrchen sehr dünnwandig waren, konnten Strahlen von mehr als 3·5 Å nicht mit genügender Intensität durchgehen. Bei so kurzen Wellen, wie sie Yost verwendet, ist jedoch ein Effekt des Lösungsprozesses kaum zu erwarten und tatsächlich auch nicht gefunden worden.

Alle Methoden, die auf der Verwendung von dampfdichten Küvetten irgendeiner Art gegründet sind, leiden immer unter gewissen Nachteilen. Deshalb hat der Verfasser auf einem ganz neuen Prinzip weiter gearbeitet. Wie schon erwähnt, verwendet man beim Arbeiten mit weichen Röntgenstrahlen (4 bis 5 Å) immer ziemlich hoch evakuierte Spektrographen. Es zeigt sich aber, dass, wenn man nicht zu grosse Spektrographen verwendet, es ziemlich belanglos ist, ob der Luftdruck einen Bruchteil eines Millimeters oder z. B. 15 bis 20 mm ist. Ist der Spektrographenradius z. B. wie in dem vom Verfasser verwendeten Instrument etwa 12 cm, so entspricht der durchstrahlten Wegstrecke bei einem Druck von 15 mm nur etwa 5 mm Luft von Atmosphärendruck. Hierdurch werden etwa 6 % von der einfallenden Intensität der Strahlung verloren. Wenn der Spektrograph anstatt mit Luft mit gesättigtem Wasserdampf (15 mm) gefüllt ist, wird die Absorption etwa 4 %. Wenn man bedenkt, dass die Strahlung durch eine 20 μ dicke Goldschlägerhaut schon um 35 % geschwächt wird)[3], so versteht man ohne weiteres, dass die Füllung des Spektrographen mit Luft oder Wasserdampf von etwa 15 mm Druck eigentlich keine Bedeutung hat. Das Prinzip der verwendeten Methodik ergibt sich dann ohne weiteres. Wenn eine wässerige Lösung einer nichtflüchtigen Sub-

1) Naturw. **17**, 689. 1929. 2) Don M. Yost, Phil. Mag. **1929**, II, 848.
3) Vgl. E. Jönsson, Diss., Upsala 1928.

stanz untersucht werden soll, wird der Spektrograph mit Wasserdampf von dem Sättigungsdruck der gerade zu untersuchenden Lösung gefüllt. Dann kann die absorbierende Flüssigkeit unbedeckt in dem Spektrographen aufbewahrt werden, ohne dass Verdünnung oder Konzentrierung der Lösung eintritt, und die Schicht kann wie bei festen Substanzen aus einem Stück in die Lösung getauchten Seidenpapiers bestehen. In der Praxis lässt sich diese Methode natürlich auf verschiedene Weise durchführen. Die beiden Hauptprobleme sind 1. die

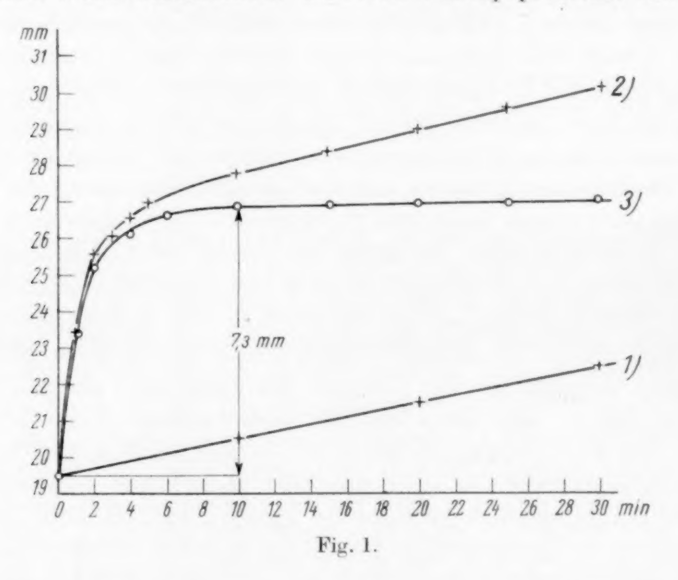


Fig. 1.

Füllung des Spektrographen mit Wasserdampf von geeignetem Druck, 2. die Einführung der Absorptionsschicht in den Strahlengang, nachdem der Druck erreicht ist.

1. Das Problem wurde in folgender Weise angegriffen. In den Spektrographen wurde eine mit der zu untersuchenden Lösung gefüllte Kristallisationsschale von 8 cm Durchmesser gesetzt, der Spektrographendeckel aufgelegt und die Pumpen angelassen. Die Druckverminderung im Spektrographen wurde an einem Manometer abgelesen. Bei etwa 19 mm wird der Hahn zu den Pumpen zugedreht und die weiteren Druckveränderungen verfolgt. Nunmehr steigt der Druck anfangs ziemlich schnell und dann langsam. In der ersten Periode stellt sich der maximale Feuchtigkeitsdruck ein, während die Drucksteigerung in der zweiten Periode hauptsächlich auf die Undichtig-

keiten des Spektrographen zurückzuführen ist. Diese sozusagen ungewünschte Drucksteigerung wurde mit leerem Spektrographen für sich bestimmt, und stellte eine geradlinige Zeit-Druck-Funktion dar. Diese ist in der Kurve 1 der Fig. 1 wiedergegeben. Die Kurve 2 bezieht sich auf einen Versuch mit einer 3·5 norm. KCl-Lösung, während als Kurve 3 die Differenz beider Kurven eingezeichnet ist. Diese ist somit die ideale Druck-Zeit-Kurve, die man erhalten sollte, wenn der Spektrograph vollkommen dicht wäre. Es ergibt sich somit, dass schon in 10 Minuten sich das Gleichgewicht zwischen Lösung und Dampfraum beinahe eingestellt hat. Dass der korrigierte Druckanstieg wirklich dem Sättigungsdruck entspricht, wurde durch Feuchtigkeitsbestimmung in dem Zimmer gezeigt. So wurde in einem Falle im Zimmer eine Feuchtigkeit von 9 mm gefunden, während der korrigierte Druckanstieg 7 mm lieferte. Der gesamte Wasserdampfdruck beträgt somit 16 mm, während eine 3·5 norm. KCl-Lösung bei 20° etwa 15·5 mm Dampfdruck hat.

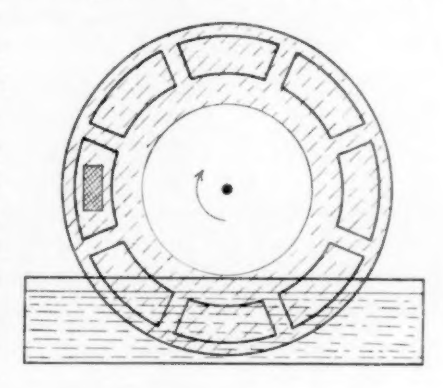


Fig. 2.

Durch die Verdampfung wird natürlich die Konzentration der Lösung in der Kristallisationsschale ein wenig erhöht. So findet man z. B. vor dem Versuch eine Konzentration der Lösung von 1·762 norm. KCl und nach dem Evakuieren und Exponieren während 2 Stunden 1·785 norm. In einem anderen Falle wurden folgende Analysendaten erhalten: 4·04 bzw. nach $2^1/_2$ Stunden 4·08 norm. Die grösste Konzentrationsänderung tritt dabei natürlich während der ersten 10 Minuten ein.

2. Die Einführung der Absorptionsschicht in den Strahlengang soll nach den obigen Ausführungen 10 Minuten nachdem die Pumpen angelassen sind, durchgeführt werden. Nach mehreren Vorversuchen wurde folgende Methode als sehr passend gefunden. Aus einem Stück Celluloid (etwa 1 mm dick) wird eine Scheibe nach der Fig. 2 ausgeschnitten und mit dünnem Seidenpapier bekleidet. Die Scheibe,

deren unterer Teil in einen kleinen viereckigen Trog mit der zu untersuchenden Lösung taucht, wird in der Weise auf die Achse eines Uhrwerkes befestigt, dass die ausgeschnittenen Teile beim Rotieren den Strahlengang passieren. Mittels eines Sperrhakens, der von aussen mit einem Draht losgemacht werden kann, lässt sich das Uhrwerk bei passender Zeit, d. h. nach dem Erreichen des Sättigungsdruckes, von aussen in Gang setzen. Aus den Dimensionen der Platte berechnet sich folgendes: Derselbe Teil der Absorptionsschicht befindet sich etwa 2 Sekunden im Strahlengang, und der Weg von der Flüssigkeitsoberfläche zum Strahlengang wird in etwa 10 Sekunden zurückgelegt. Innerhalb dieser Zeit dürfte keine Konzentrationsänderung eintreten können. Um von aussen kontrollieren zu können, dass wirklich die Scheibe rotiert, wird auf einer anderen Achse des Uhrwerkes ein Zahnrad montiert, das alle 10 Minuten einen elektrischen Stromkreis schliesst und eine kleine Lampe zum Leuchten bringt. In bestimmten Intervallen wird der Druck im Spektrographen kontrolliert. Die früher erwähnte, bei den Vorversuchen verwendete Kristallisationsschale befindet sich natürlich mit der Lösung gefüllt in dem Spektrographen. Die Konzentrationsänderung der untersuchten Lösung geht aus der Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1.

Ursprüngliche Lösung	Die Lösung nach der Exposition
4·035 *NaCl*	4·045 norm.
1·762 norm. *KCl*	1·768 „

Um einen Überblick über die Dicke von den mit dieser Methode erhaltenen Absorptionsschichten zu erhalten, wurde nach dem Exponieren unter fortgesetzter Rotation das Papier getrocknet und dann durch Wägung die Menge Salz pro Quadratzentimeter ermittelt. Einige solche Resultate befinden sich in der Tabelle 2.

Tabelle 2.

4 norm. *NaCl*		2 norm. *NaCl*		1 norm. *NaCl*		3 norm. *KCl*		2 norm. *KCl*		1 norm. *KCl*	
Nr.[1]	mg/cm²	Nr.	mg/cm²	Nr.	mg/cm²	Nr.	mg/cm²	Nr.	mg/cm²	Nr.	mg/cm²
803	1·9	809	1·0	804	0·6	808	1·7	810	1·0	807	0·9
920	1·3	820	0·9	924	0·3	817	1·2	926	1·0		
		921	0·8			925	1·4	927	0·9		

[1]) Bezeichnet die Plattennummer.

In Anbetracht der rohen Methode stimmen die einzelnen Resultate ziemlich gut miteinander überein. Für die 3 norm. *KCl*-Lösung können wir z. B. mit einem Durchschnittswert von 1·5 mg festem *KCl* pro Quadratzentimeter rechnen, was einer Dicke der flüssigen Absorptionsschicht von etwa 0·07 mm entspricht. Mit $\frac{\mu}{\varrho} = 152$ finden wir, dass durch die allgemeine Absorption des Wassers etwa 65% der einfallenden Strahlung verloren geht. Unter diesen Bedingungen erhält man mit einer Spannung auf der Antikathode von etwa 7 kV und mit einer Stromstärke von 70 mA in 3 Stunden eine ziemlich gut ausmessbare Platte.

Um mit verdünnteren Lösungen dickere Schichten zu erhalten, können ja einfach zwei oder mehrere Papierscheiben hintereinander gesetzt werden. Jedoch wird hierdurch die allgemeine Absorption des Lösungsmittels noch vergrössert, indem eine Verdopplung der wirklichen Schichtdicke im Verhältnis zu dem oben diskutierten Fall schon eine Verminderung der Intensität auf $^1/_{10}$ mit sich bringt. Man müsste dann eigentlich 9 anstatt 3 Stunden exponieren, aber dann schleiern die Platten und werden schlecht verwendbar. Mit drei Absorptionsschichten kommt man zu 27 Stunden usw. Dies ist aber, wie gesagt, eine prinzipielle Schwierigkeit bei derartigen Messungen und lässt sich nur dadurch vermeiden, dass man die Primärintensität der Strahlung bedeutend erhöht[1]).

Bis auf weiteres sind deshalb nur einige ziemlich konzentrierte *KCl*- und *NaCl*-Lösungen untersucht worden. Von den früheren Resultaten sind hier nur die vom Verfasser veröffentlichten zu besprechen, weil YOST[2]), wie erwähnt, mit $MnCl_2$- und K_2CrO_4-Lösungen keine Differenzen zwischen festem Salz und Lösung erhielt. Solche Differenzen hat aber der Verfasser für die *Cl*-Kante von *KCl* und *NaCl* gefunden. Die damals mitgeteilten Wellenlängenwerte wurden als vorläufig bezeichnet und sind nun mit der besseren Methodik kontrolliert. Sie sind auch teilweise zu korrigieren. In der Tabelle 3 sind die Resultate zusammengestellt, sowohl die alten wie die neuen, und die Tabelle 4 gibt eine Zusammenfassung. Zuerst ist zu bemerken, dass die Kanten nicht sehr scharf sind, was vor allem für die verdünnteren Lösungen gilt (vgl. Fig. 3). Es scheint sogar in mehreren

[1]) Es scheint, als ob dies durch Verwendung von Spektrographen mit Konkavkristallen möglich wäre, was jetzt untersucht wird. Vgl. H. H. JOHANN, Z. Physik 69, 185. 1931 und K. CAUCHOIS, J. Physique Rad. 3, 320. 1932. [2]) YOST, loc. cit.

Tabelle 3.

Zusammensetzung der Lösung	Platte Nr.	a [1]	λ (Mittelwert)
KCl ziemlich konzentriert [2] .	372	0·46	5386·2
.. ..	372 [3]	0·54	4384·7
.. ..	376	0·45	4386·3
.. ..	376 [3]	0·53	4384·9
KCl 3·29 bis 3·31 norm.	805	0·55	
3·27 .. 3·30	808	0·59	
3·10 .. 3·21	817	0·58	4384·0
3·52 .. 3·55	925	0·59	
2·01 .. 2·06	810	0·54	4384·8
1·77 .. 1·80	926	0·52	4384·9
1·77 .. 1·81	928	0·54	
NaCl ziemlich konzentriert [2] .	—	—	4385·2
4·04 bis 4·05 norm.	797	0·53	
3·98 .. 4·05	803	0·50	
3·92 .. 4·08	818	0·52	4385·2
3·95 .. 3·99	919	0·52	
3·95 .. 4·00	920	0·50	
2·00 .. 2·05	809	0·54	4384·8
1·98 .. 2·07	922	0·54	
1·02 .. 1·02	804	0·50	4385·1
0·98 .. 1·02	924	0·54	

Tabelle 4. Zusammenfassung der Resultate.

Absorptionsschicht	a	λ in Å	Absorptionsschicht	a	λ in Å
NaCl fest	0·59	4383·9	*KCl* fest	0·52	4385·1
NaCl 4 norm. Lösung	0·51	4385·2	*KCl* 3·3 norm. . . .	0·58	4384·0
NaCl 2	0·54	4384·8	*KCl* 1·8	0·53	4384·9
NaCl 1	0·52	4385·1			

Fällen, als ob die Kante nicht einfach wäre. Diese Unschärfe im Zusammenhang mit den früher von mir verwendeten schlechteren Photometrieranordnungen für die Platten ist die Ursache der Diskrepanz zwischen den früheren und jetzigen Werten. In der Tabelle 3 sind für die Platten 372 und 376 sowohl die alten wie die neuen (nach Umphotometrieren) erhaltenen Messungen mitgeteilt und in der Fig. 3 unter Ia und Ib die Kurven. Es geht daraus hervor, dass mein früherer

[1]) Gibt den Abstand auf den Platten zwischen der Kante und der $Cl K\beta_1$-Linie ($\lambda = 4394{\cdot}1$ X. E.) in Millimeter an. [2]) Unbestimmte Konzentration. Alte Platten. [3]) Neue Photometerkurven sind hier ausgemessen.

Befund, dass die KCl-Lösungen eine weichere Kante geben als das feste Salz, nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. Vielmehr findet man nunmehr, dass eine beinahe gesättigte Lösung eine etwas härtere Kante gibt als festes KCl, während beim Verdünnen die Kanten zusammenfallen. Leider ist es mir nicht gelungen, weiter mit der Verdünnung zu gehen als bis etwa 1·7 norm., denn bei noch grösseren Verdünnungen werden die Kanten so schlecht, dass sie nicht messbar

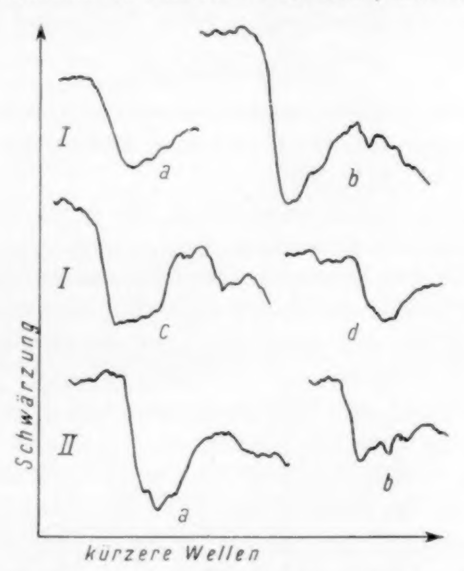


Fig. 3. I. KCl-Lösungen? a) Platte 372 alte Kurve, b) dieselbe Platte neuphotometriert, c) 3·3 norm. Lösung, d) 1·8 norm. Lösung.
II. $NaCl$-Lösungen: a) 4·0 norm. Lösung, b) 2·0 norm. Lösung.

sind. Für $NaCl$ finden wir jedoch eine Bestätigung der früheren Resultate, indem sowohl 4-, wie 2- und 1 norm. Lösungen Kanten geben, die zwar untereinander übereinstimmen, jedoch weicher sind als diejenige des festen Salzes. Bemerkenswert ist die Übereinstimmung mit der Kante von festem KCl und einigermassen mit den früheren Werten für kristallwasserhaltige Chloride. Dies dürfte wohl so gedeutet werden können, dass die Einwirkung des Kations auf die inneren Energieniveaus des Anions eine Funktion des Ionenabstands ist, die mit steigendem Abstand sehr schnell abklingt[1]). Rätselhaft scheint doch

[1]) Vgl. VII. Mitteilung dieser Reihe (Z. Physik **50**, 506. 1928) und K. Fajans (Z. Physik **50**, 531. 1928).

das Härterwerden der Kante beim Übergang von festem KCl zu der konzentrierten Lösung. Das sollte eigentlich eine Verminderung des Ionenabstands bedeuten, was wohl nur durch das Vorhandensein von undissoziierten Molekülen mit einseitig wirkenden Deformationskräften möglich ist. Jedoch muss natürlich ein grösseres Material gesammelt und vor allem die Messgenauigkeit gesteigert werden, bevor man sichere Schlussfolgerungen aus den Messungen ziehen kann. Die Untersuchung wird auch in diesen und anderen Richtungen weiter verfolgt.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Schwierigkeiten bei den Untersuchungen von Röntgenabsorptionsspektren der leichteren Elemente in Lösungen von deren Salzen näher besprochen.

2. Eine Methode wird beschrieben, die darin besteht, dass als Absorptionsschicht die Flüssigkeit dient, die durch eine rotierende Papierscheibe aus der Lösung, in die diese taucht, gehoben und so in den Röntgenstrahl eingeschaltet wird. Der Spektrograph ist dabei mit Wasserdampf von dem Sättigungsdruck der Lösung gefüllt, damit keine Konzentrationsänderungen entstehen können.

3. Die Resultate der Untersuchungen von $NaCl$ und KCl in wässerigen Lösungen werden besprochen. 4-, 2- und 1 norm. $NaCl$-Lösungen geben übereinstimmende Kanten, deren Wellenlänge jedoch grösser ist als die des festen Salzes. Für KCl-Lösungen findet man ein Härterwerden der Kante für die 3·3 norm., aber identische Werte für die 1·75 norm. Lösung und das feste Salz. Die Resultate werden kurz diskutiert.

Die ökonomische Unterstützung dieser Arbeit verdanke ich der Nobel-Stiftung der Kungl. Vetenskapsakademien i Stockholm.

Lund, Chemisches Institut der Universität.
Mai 1932.

Autorenregister von Band 19.

ALMASY und WAGNER-JAUREGG, Die photochemische Zerlegung des Phosgendampfes 405.

BALANDIN, Über die logarithmische Beziehung zwischen den Konstanten der ARRHENIUSschen Gleichung. Aktivierungsenergie der Dehydrierung des Cyclohexans in Gegenwart verschieden dargestellter Nickelkatalysatoren 451.

BARTHOLOMÉ und TELLER, Modellmässige Berechnung von Eigenschwingungen organischer Kettenmoleküle 366.

BERGMANN und SCHÜTZ, Dipolmoment einiger Verbindungen mit kumuliertem ungesättigtem System 389.

— — Dipolmomente einiger Derivate des Äthylenoxyds 395.

— — Die Dipolmomente einiger Organoverbindungen 401.

BRAUNE und ENGELBRECHT, Über den RAMAN-Effekt einiger anorganischer Halogenide im flüssigen und gasförmigen Zustand 303.

BRIEGLEB und SCHACHOWSKOY, Über Bindungswärmen und Bindungsart organischer Molekülverbindungen. 3. Mitteilung über zwischenmolekulare Kraftwirkungen 255.

CASSEL und GLÜCKAUF, Über den Verlauf der Reaktion zwischen Stickoxydul und Wasserstoff am Platinkontakt 47.

CHILTON und RABINOWITSCH, Über das Spektrum des Jods im adsorbierten Zustand 107.

CONRAD-BILLROTH, Die Absorption substituierter Benzole. I. Die Chlorreihe 76.

CREMER und POLANYI, Eine Prüfung der „Tunneltheorie" der heterogenen Katalyse am Beispiel der Hydrierung von Styrol 443.

FRANKENTHAL, Über die Dielektrizitätskonstanten der wässerigen Lösungen einiger Aminosäuren und Polypeptide 328.

GOLDFINGER und v. SCHWEINITZ, Über das Absorptionsspektrum und die Dissoziationskonstanten der arsenigen Säure. 7. Mitteilung über die Autoxydation 219.

v. HARTEL, MEER und POLANYI, Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit von Chloralkylen mit Natriumdampf 139.

HASSEL und NAESHAGEN, Elektrische Momente einiger Cyclohexanderivate 434.

HERTEL und RÖMER, Röntgenographische Untersuchung eines Falles von Chromoisomerie 228.

HÜTTIG und LEHMANN, Aktive Oxyde. LVII. Die Geschwindigkeit des Zerfalls von Zinkoxalat in Zinkoxyd, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd 420.

— MELLER und LEHMANN, Aktive Oxyde. LIV. Die Geschwindigkeit des Zerfalls von Zinkcarbonat in Zinkoxyd und Kohlendioxyd 1.

KLEMM, SCHÜTH und v. STACKELBERG, Magnetochemische Untersuchungen. VII. Über den Magnetismus der Boride der seltenen Erden 321.

KRATKY und ECKLING, Über die Untersuchung mikroskopischer Kristalle mit Röntgenstrahlen. III. Mitteilung: Das Mikroröntgengoniometer 278.

KROCSÁK und SCHAY, Hochverdünnte Flammen von Kaliumdampf mit Halogenen 344.

KUHN, Bemerkung zu den Arbeiten von E. LEDERLE über die spektroskopische Bestimmung von Elektronenaffinitäten 217.
LANGSETH und NIELSEN, Über das RAMAN-Spektrum des Kohlendioxyds 427.
— — Über die RAMAN- und Ultrarotspektren des Kohlendioxyds 35.
MEER und POLANYI, Vergleich der Natriumdampfreaktion mit anderen organisch-chemischen Prozessen 164.
MENDELSSOHN und CLOSS, Calorimetrische Untersuchungen im Temperaturgebiet des flüssigen Heliums 291.
RABINOWITSCH, Über die Photobromierung des Benzols 190.
REDLICH, KURZ und ROSENFELD, Über den RAMAN-Effekt der Molekeltypen XY_6 und XY_5 231.
SCHWAB und EBERLE, Über den Zerfall von Stickoxydul am glühenden Platin (zugleich Bemerkung zu der gleichnamigen Abhandlung II von H. CASSEL und E. GLÜCKAUF) 102.
SMALLWOOD, Zur Anwendung der Dipolmomentdaten 242.
v. STACKELBERG und NEUMANN, Die Kristallstruktur der Boride der Zusammensetzung MeB_6 314.
STELLING, Über die K-Röntgenabsorptionsspektren einiger Chlorverbindungen in wässeriger Lösung. I. 462.
STRAUMANIS, Das Wachstum von Metallkristallen im Metalldampf. II. 63.
THIESSEN und EHRLICH, Änderungen im Gefüge kristallisierter langkettiger fettsaurer Salze an den Schmelzpunkten von Stammsubstanzen 299.
TAUBER, Beiträge zur Kenntnis der katalytischen Äthylenhydrierung 97.
VOLMER und FROEHLICH, Der thermische Zerfall des Stickoxyduls 85.
— — Der thermische Zerfall des Stickoxyduls. Wirkung der inerten Fremdgase He, Ar, O_2 89.
WEBER, Zur Theorie der Fluorescenzauslöschung 22.
— Über die Absorptionsverteilung in Lösungen mit zwei absorbierenden Komponenten. Nach Versuchen von E. DRESNER und Frl. B. AGRAS 30.
WELLM, Über das Verhalten von flüssigem Nitrobenzol in der Nähe des Schmelzpunktes 113.
WIGNER, Über das Überschreiten von Potentialschwellen bei chemischen Reaktionen 203.
WOHL und MAGAT, Spezifische Wärme und Dissoziation von Gasen bei hohen Temperaturen 117.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.